

## Lithium secondary cell

**Publication number:** CN1411092 (A)

**Publication date:** 2003-04-16

**Inventor(s):** ATSUSHI SANO [JP]; KAZUYA OGAWA [JP]; AL IISHIMA KATASHI ET [JP]

**Applicant(s):** TDK CORP [JP]

**Classification:**


**- international:** *H01M4/58; H01M4/62; H01M10/38; H01M10/40; H01M4/02; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/36; H01M4/02; (IPC1-7): H01M10/40; H01M10/38*


**- European:** H01M4/62C; H01M10/40E

**Application number:** CN20021043605 20020920

**Priority number(s):** JP20010289294 20010921; JP20010299654 20010928; JP20010343261 20011108; JP20020159417 20020531; JP20020233801 20020809

**Also published as:**

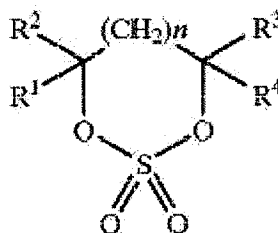
 US2003113636 (A1)

 US2008014497 (A1)

Abstract not available for CN 1411092 (A)

Abstract of corresponding document: **US 2003113636 (A1)**

A lithium secondary battery comprising positive and negative electrodes both capable of occluding and releasing lithium ions, and a lithium ion conductive material which contains a compound of formula (1) exhibits improved characteristics including charge/discharge efficiency, low-temperature properties and cycle performance when (a) only one substituent group of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> in formula (1) is alkyl, (b) the negative electrode-constituting material partially contains a carboxyl or hydroxyl group-bearing compound, and the lithium ion conductive material contains propylene carbonate, or (c) a positive electrode active material is a lithium-containing transition metal compound, a negative electrode active material is a carbonaceous material; and the lithium ion conductive material contains as a non-aqueous electrolysis solution a solvent mixture of propylene carbonate and ethylene carbonate in combination with a chain-like carbonate as a low-viscosity solvent.



(1)

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 10/40

H01M 10/38



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02143605.3

[43] 公开日 2003 年 4 月 16 日

[11] 公开号 CN 1411092A

[22] 申请日 2002.9.20 [21] 申请号 02143605.3

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 21 [33] JP [31] 289294/2001

[32] 2001. 9. 28 [33] JP [31] 299654/2001

[32] 2001. 11. 8 [33] JP [31] 343261/2001

[32] 2002. 5. 31 [33] JP [31] 159417/2002

[32] 2002. 8. 9 [33] JP [31] 233801/2002

[71] 申请人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 佐野笃史 小川和也 饭岛刚

丸山哲

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

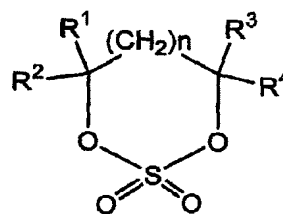
代理人 陈 昕

权利要求书 4 页 说明书 44 页 附图 18 页

[54] 发明名称 锂二次电池

[57] 摘要

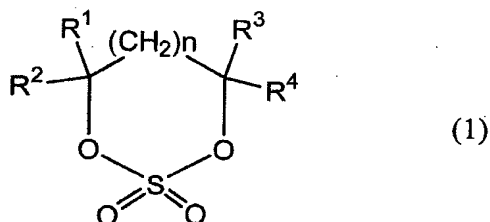
锂二次电池, 其中具有能够吸藏/放出锂离子的正极和负极, 以及锂离子导电性物质, 这种锂离子导电性物质中含有下式(1)表示的化合物, 而且满足(a)~(c)任一项构成, (a)式(1)表示化合物的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 所表示的取代基中只有一个是烷基, 或者(b)一部分上述负极构成材料的含有带羧基或羟基的化合物, 上述锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯, 或者(c)正极活性物质是含锂的过渡金属化合物, 负极活性物质是炭素材料, 作为锂离子导电性物质中非水电解液, 是在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂中含有作为低浓度溶剂的链状碳酸酯。(上式(1)中,  $n$ 为0或1的整数,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 分别表示氢原子或者1~5个碳原子的烷基。)



(1)

ISSN 1000-4274

1、一种锂二次电池,其中有能吸藏和放出锂离子的正极和负极以及锂离子导电性物质,这种锂离子导电性物质中含有下式(1)表示的化合物和碳酸亚丙酯,



式(1)中,  $n$  为 0 或 1 的整数,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别表示氢原子或 1~5 个碳原子的烷基,

上述碳酸亚丙酯相对于全部溶剂成分占超过 50 体积%。

2、按照权利要求 1 所述的锂二次电池,其中用电子分光化学分析法(ESCA)对负极活性物质表面分析时,元素硫的 2p 结合能能谱的最大峰值处于 168~172eV 之间。

3、按照权利要求 1 或 2 所述的锂二次电池,其中上式(1)表示化合物的最低未占分子轨道(LUMO)的分子轨道能,为 +0.005~+0.07eV。

4、按照权利要求 1~3 中任何一项所述的锂二次电池,其中上式(1)表示化合物,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中只有一个是 1 或 2 个碳原子的烷基。

5、按照权利要求 4 所述的锂二次电池,其中上式(1)表示化合物,在常温、常压下是液体。

6、按照权利要求 4 或 5 所述的锂二次电池,其中所说的锂离子导电性物质含有非水电解液,这种非水电解液是从碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸三氟亚丙酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯和碳酸甲丙酯中选出的一种或两种以上物质,所说的非水电解液含有 0.05~50 质量%的上式(1)表示的化合物。

7、按照权利要求 4~6 中任何一项所述的锂二次电池,其中上式(1)表示的化合物,是从 4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物和 4-

乙基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物中选出的一种或两种。

8、按照权利要求1~3中任何一项所述的锂二次电池,其中作为上述负极构成材料的一部分,含有带羧基或羟基的化合物,上述锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯。

9、按照权利要求8所述的锂二次电池,其中含有0.01~30质量%的上式(1)表示的化合物。

10、按照权利要求8或9所述的锂二次电池,其中所说的负极含有0.01~10质量%带羧基或羟基的化合物。

11、按照权利要求8~10中任何一项所述的锂二次电池,其中所说的负极含有人造石墨作为活性物质。

12、按照权利要求1~3中任何一项所述的锂二次电池,其中正极活性物质是含锂的过渡金属化合物,负极活性物质是炭素材料;作为非水电解液,是在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂中含有作低粘度溶剂用的链状碳酸酯和上式(1)表示化合物的电解液。

13、按照权利要求12所述的锂二次电池,其中所说的碳酸亚乙酯的含量相对于混合溶剂总量按溶剂比计小于20%,而且比碳酸亚丙酯含量少。

14、按照权利要求12或13所述的锂二次电池,其中所说的链状碳酸酯的体积比相对于全部混合溶剂而言占20~80体积%。

15、按照权利要求12~14中任何一项所述的锂二次电池,其中所说的链状碳酸酯25℃时的粘性系数在1.0 mPa·s以下。

16、按照权利要求1~15中任何一项所述的锂二次电池,其中电池结构体为最外层设置有负极的层叠结构,最外层的负极在集电体两面涂布有活性物质。

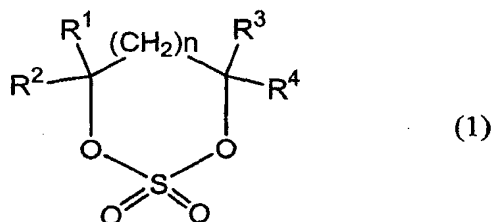
17、按照权利要求1~16中任何一项所述的锂二次电池,其中所说的正极的孔隙率在25%以下,而且非水电解质的盐浓度超过能产生导电率峰的浓度。

18、按照权利要求17所述的锂二次电池,其中所说的非水电解质的浓度高于 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

19、按照权利要求 17 或 18 所述的锂二次电池, 其中与所说的正极单位面积的活性物质载带量在  $20\text{mg}/\text{cm}^2$  以上。

20、按照权利要求 17~19 中任何一项所述的锂二次电池, 是层叠结构型电池。

21、一种锂二次电池, 其中有能吸藏和放出锂离子的正极和负极以及锂离子导电性物质, 这种锂离子导电性物质中含有下式 (1) 表示的化合物,



上式 (1) 中,  $n$  为 0 或 1 的整数,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别表示氢原子或 1~5 个碳原子的烷基,

而且具有以下 (a)、(b) 或 (c) 中任何一种组成:

(a) 此式 (1) 表示化合物内由  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  所表示的取代基中只有一个为烷基, 或者

(b) 作为所说的负极构成材料的一部分, 含有带羧基或羟基

基的化合物, 在所说的锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯, 或者

(c) 正极活性物质是含锂的过渡金属化合物, 负极活性物质是炭素材料,

所说的锂离子导电性物质中, 作为非水电解液, 在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂中含有作低粘度溶剂用链状碳酸酯。

22、按照权利要求 21 所述的锂二次电池, 其中由上述式 (1) 表示的化合物,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中只有一个为 1 或 2 个碳原子的烷基。

23、按照权利要求 21 所述的锂二次电池, 其中作为所说的负极构成材料的一部分含有带羧基或羟基的化合物, 所说的锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯。

24、按照权利要求 21 所述的锂二次电池, 其中正极活性物质是含锂的过渡金属化合物, 负极活性物质是炭素材料; 作为非水电解液, 是在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂中含有作低粘度溶剂用链状碳酸酯和上

式(1)表示的化合物。

25、一种锂二次电池，具有正极、负极、隔板和非水电解质，所说的正极的孔隙率在25%以下，而且非水电解质的盐浓度超过能产生导电率峰的浓度。

26、按照权利要求25所述的锂二次电池，其中所说的非水电解质浓度高于 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

27、按照权利要求25或26所述的锂二次电池，其中与所说的正极单位每面积的活性物质载带量在 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上。

28、按照权利要求25~27中任何一种锂二次电池，是层叠结构型电池。

## 锂二次电池

## 【发明所属的技术领域】

本发明涉及具有非水电解液的锂二次电池,更详细地讲涉及电极表面的改质。

## 【现有技术】

近年来,随着小型便携式仪器的发展,要求电池小型和轻量化。对于高容量、高能量密度的锂二次电池的期望特别高,为高容量化不用说当然要对作为构成要素的正极、负极和电解液进行改进。

锂二次电池,一般采用  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等为代表的含锂的过渡金属氧化物作为正极活性物质,而作为负极活性物质一般采用石墨和焦炭等炭素材料。其中以石墨材料作为电极使用时,由于涉及到与体积相当的能量密度的提高,所以可以适当使用石墨材料。

作为电解液,大多使用将碳酸亚乙酯为代表的环状碳酸酯与碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯为代表的链状碳酸酯制成混合溶剂后制成的电解液。

众所周知,特别是环状碳酸酯,由于锂盐的离解度高,其中碳酸亚乙酯电位窗也宽,氧化还原性强,所以作为锂二次电池非水电解液的主要溶剂使用,这样能制成充放电特性优良的电池。

但是由于碳酸亚乙酯熔点高(约  $37^\circ\text{C}$ ),包括室温在内的低温下凝固成固体,或者存在低温下导电率差的问题。如果为降低低温下的凝固点而与大量链状碳酸酯混合,则担心因链状碳酸酯的沸点和燃点低而导致高温保存时电池膨胀和安全性降低。而且碳酸亚乙酯随着循环使用而产生缓缓分解,导致循环特性劣化。

为此,有人试验采用碳酸亚丙酯作为熔点更低的环状碳酸酯来代替碳酸亚乙酯。碳酸亚丙酯由于耐氧化、还原分解性强,凝固点低(大约  $-49^\circ\text{C}$ ),所以适合于用金属锂作负极的场合下,以及采用低结晶性炭素的

场合下。

然而用石墨作负极的场合下，若用碳酸亚丙酯作电解液的主溶剂，碳酸亚丙酯则会在负极上产生剧烈分解，出现不能充电的问题。

为了实现高容量化，若使用石墨化程度高的人造石墨，碳酸亚丙酯破坏石墨层状结构的现象则会变得特别显著，因而不能将碳酸亚丙酯作为高比例主溶剂使用。

迄今为止，有人报道了通过加入添加剂来抑制碳酸亚丙酯和石墨分解的实例。特开平 11-73990 号公报中提出一种机理，即用亚硫酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合溶剂，使亚硫酸亚乙酯的分解产物在负极上形成薄膜的方式来抑制碳酸亚丙酯分解。

据特开 2000-3724 号公报中的披露，1,3-丙磺酸内酯和 1,4-丁磺酸内酯具有抑制碳酸亚丙酯分解的效果。但是这些方法中，都很难使电池特性提高。

为了使电池高能量密度化，必须提高活性物质在电池中的比例，而作为活性物质比例提高的手段之一是增加单位电极面积所相当的活性物质载带量。但是，一旦增加活性物质的载带量，即使使用添加剂也会引起碳酸亚丙酯和石墨分解。据认为其可能的原因是：一旦增加活性物质载带量就会使电极变厚，极化增大，很难形成均一薄膜。

另一方面，在锂二次电池和锂离子聚合物电池中，其开发的动向是获得具有更高能量密度的电池。尤其是对于提高一定空间内塞入高容量的体积能量密度的呼声极强。电池的高能量密度化虽然也可以通过正·负极活性物质的高容量化来达到，但是使用传统的正·负极活性物质，利用电极高密度化的方法也有可能达到。

电极的高能量密度化，可以在涂布等操作制成电极后，在高压下使电极结构材料降低孔隙率的方式达到。

然而，在电池中使用低孔隙率电极的场合下，与通常锂离子电池中使用的电极相比，由于锂离子的扩散性能劣化，孔隙率越低，电池的高速率（high-rate）和低温特性越劣化，即使能达到高能量密度化，电池特性也不能达到实用化水平。



## 【发明概述】

本发明目的在于提供一种能解决上述问题,具有极为优良的初期充放电效率和循环特性,而且高温下安全性高的锂二次电池。

而且本发明目的还在于提供一种容易处理,具有能与碳酸亚丙酯对应的极为优良充放电特性、低温特性、循环特性等电池特性的锂二次电池。

此外本发明目的也在于提供一种能够抑制碳酸亚丙酯分解,具有优良的高速率特性和低温特性、循环特性的锂二次电池。

不仅如此,本发明目的又在于即使采用活性物质载带量大电极的场合下,都具有优良的高速率特性和低温特性、循环特性的锂二次电池。

另外,本发明目的还在于提供一种结构简单安全性更高的锂二次电池。

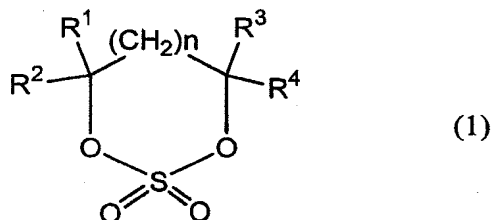
最后,本发明目的在于提供一种即使以高能量密度使用低孔隙率电极的场合下,电池的高速率特性和低温特性也不劣化的锂二次电池。

本发明人等通过研究查明,借助于使锂二次电池的电解液含有碳酸亚丙酯,特别在富含碳酸亚丙酯体系中获得稳定的动作时,在预定条件下含有下式(1)化合物是有效的。

也就是说,当以下条件:(a)在式(1)表示化合物的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 所表示的取代基中只有一个是烷基,或者(b)作为所说的负极构成材料的一部分,含有带羧基或羟基的化合物,使所说的锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯,或者(c)正极活性物质是含锂的过渡金属化合物,负极活性物质是炭素材料,锂离子导电性物质中,作为非水电解液,在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂中含有作低粘度溶剂用的链状碳酸酯等条件中,任何一个条件被满足时,在含有碳酸亚丙酯的体系中,优选在含有比其他溶剂过量碳酸亚丙酯的体系中,也能得到稳定的高性能的锂二次电池。

也就是说上述发明目的可以由以下发明构成所达成。

(1)一种锂二次电池,其中有能吸藏和放出锂离子的正极和负极及锂离子导电性物质,这种锂离子导电性物质中含有下式(1)表示的化合物和碳酸亚丙酯,



(式(1)中,  $n$  为 0 或 1 的整数,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别表示氢原子或 1~5 个碳原子的烷基。)

上述碳酸亚丙酯相对于全部溶剂成分超过 50 体积%。

(2) 上述 (1) 的锂二次电池, 用电子分光化学分析法 (ESCA) 对负极活性物质表面分析时, 元素硫的 2p 结合能谱的最大峰值处于 168~172eV 之间。

(3) 上述 (1) 或 (2) 的锂二次电池, 其中上式 (1) 表示的化合物, 其最低未占分子轨道 (LUMO) 的分子轨道能, 为 +0.005~+0.07eV。

(4) 上述 (1)~(3) 中任何一种锂二次电池, 其中上式 (1) 表示的化合物, 其  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中只有一个是 1 或 2 个碳原子的烷基。

(5) 上述 (4) 的锂二次电池, 其中上式 (1) 表示的化合物, 常温、常压下是液体。

(6) 上述 (4) 或 (5) 的锂二次电池, 其中所说的锂离子导电性物质含有非水电解液, 这种非水电解液是从碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸三氟亚丙酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯和碳酸甲丙酯中选出的一种或两种以上物质, 这种非水电解液含有 0.05~50 质量%的上式 (1) 表示的化合物。

(7) 上述 (4)~(6) 中任何一种锂二次电池, 其中上式 (1) 表示的化合物, 是从 4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物和 4-乙基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物中选出的一种或两种。

(8) 上述 (1)~(3) 中任何一种锂二次电池, 其中作为上述负极构成材料的一部分, 含有带羧基或羟基的化合物, 上述锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯。

(9) 上述 (8) 的锂二次电池, 其中含有 0.01~30 质量%的上式 (1) 表示的化合物。

(10) 上述(8)或(9)的锂二次电池,其中所说的负极含有0.01~10质量%带羧基或羟基的化合物。

(11) 上述(8)~(10)中任何一种锂二次电池,其中所说的负极含有人造石墨作为活性物质。

(12) 上述(1)~(3)中任何一种锂二次电池,其中正极活性物质是含锂的过渡金属化合物,负极活性物质是炭素材料;作为非水电解液,是在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂中含有作低粘度溶剂用的链状碳酸酯和上式(1)表示化合物的电解液。

(13) 上述(12)的锂二次电池,其中碳酸亚乙酯含量相对于混合溶剂总量按体积比计小于20体积%,而且比碳酸亚丙酯含量少。

(14) 上述(12)或(13)的锂二次电池,其中所说的链状碳酸酯的体积比相对于全部混合溶剂占20~80体积%。

(15) 上述(12)~(14)中任何一种锂二次电池,其中所说的链状碳酸酯25℃时的粘性系数在1.0 mPa·s以下。

(16) 上述(1)~(15)中任何一种锂二次电池,其中电池结构体为最外层设置有负极的层叠结构,最外层的负极在集电体两面涂布有活性物质。

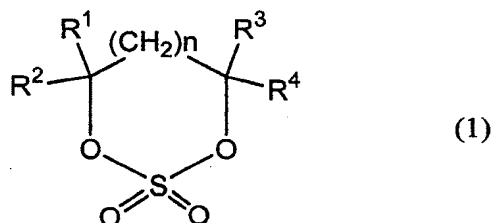
(17) 上述1~16中任何一种锂二次电池,其中所说的正极的孔隙率在25%以下,而且非水电解质的盐浓度超过能产生导电率峰的浓度。

(18) 上述(17)的锂二次电池,其中所说的非水电解质浓度高于 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

(19) 上述(17)或(18)的锂二次电池,其中与所说的正极每单位面积的活性物质载带量在 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上。

(20) 上述(17)~(19)中任何一种锂二次电池,是层叠结构型电池。

(21) 一种锂二次电池,其中有能吸藏和放出锂离子的正极和负极以及锂离子导电性物质,这种锂离子导电性物质中含有下式(1)表示的化合物,



(上式(1)中,  $n$  为 0 或 1 的整数,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  分别表示氢原子或 1~5 个碳原子的烷基。)

而且具有以下 (a)、(b) 或 (c) 中任何一种组成:

(a) 此式(1)表示化合物的  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  表示的取代基中只有一个为烷基, 或者

(b) 作为所说的负极构成材料的一部分, 含有带羧基或羟基的化合物, 在所说的锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯, 或者

(c) 正极活性物质是含锂的过渡金属化合物, 负极活性物质是炭素材料,

所说的锂离子导电性物质中, 作为非水电解液, 在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂中含有作低粘度溶剂用链状碳酸酯。

(22) 上述(21)的锂二次电池, 其中由上述式(1)表示的化合物,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  中只有一个为 1 或 2 个碳原子的烷基。

(23) 上述(21)的锂二次电池, 其中作为所说的负极构成材料的一部分含有带羧基或羟基的化合物, 所说的锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯。

(24) 上述(21)的锂二次电池, 其中正极活性物质是含锂的过渡金属化合物, 负极活性物质是炭素材料; 作为非水电解液, 是在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂中含有作低粘度溶剂用链状碳酸酯和上式(1)表示的化合物。

(25) 一种锂二次电池, 具有正极、负极、隔板和非水电解质, 所说的正极的孔隙率在 25% 以下, 而且非水电解质的盐浓度超过能产生导电率峰的浓度。

(26) 上述(25)的锂二次电池, 其中所说的非水电解质浓度高于  $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

(27) 上述(25)或(26)的锂二次电池, 其中与所说的正极每单

位面积的活性物质载带量在  $20\text{mg}/\text{cm}^2$  以上。

(28) 上述 (25) ~ (27) 中任何一种锂二次电池, 是层叠结构型电池。

### 【附图的简要说明】

附图 1 是表示本发明锂电池层叠体一种优选结构的断面示意图。

附图 2 是表示实施例 B-1 ~ B-3 以及 B-8 ~ B-10 中, 200 次循环后的容量保持率与碳酸亚丙酯含量 (质量%) 之间的关系曲线图。

附图 3 是表示使用 SBR 的场合下 CMC 含量 (质量%), 与初期放电效率和 200 次循环后容量保持率之间的关系曲线图。

附图 4 是表示使用 PVdF 的场合下 CMC 含量 (质量%), 与初期放电效率和 200 次循环后容量保持率之间的关系曲线图。

附图 5 是表示实施例 B-1 和对照例 B-1 在  $160^\circ\text{C}$  加热试验结果的曲线图。

附图 6 是表示实施例 (C~) 和对照例 (C~) 中, 用  $-10^\circ\text{C}$  下 1C 放电容量和  $25^\circ\text{C}$  下 1C 放电容量之比表示低温特性, 用 2C 和 0.5C 放电容量之比表示高速率特性的曲线图。

附图 7 是表示对循环试验前在负极活性物质表面形成的薄膜进行 ESCA 分析中 S 峰的曲线图。

附图 8 是表示对循环试验后在负极活性物质表面形成的薄膜进行 ESCA 分析中 S 峰的曲线图。

附图 9 是表示实施例 E-1 ~ E-5 及对照例 E-1 在各种放电速率下放电容量的曲线图。

附图 10 是表示实施例 E-3、E-5 及对照例 E-1 的放电曲线图

附图 11 是表示实施例 E-1 ~ E-5 及对照例 E-1 在各温度下 1C 放电容量的曲线图。

附图 12 是表示  $0^\circ\text{C}$  和  $25^\circ\text{C}$  下实施例 E-1 及对照例 E-1 的放电曲线图。

附图 13 是表示实施例 E-3、E-5 及对照例 E-1 中 1C 循环特性的曲线图。

附图 14 是表示对照例 E-2 和对照例 E-3 的放电曲线图。

附图 15 是表示实施例 E-6 及对照例 E-4 中盐浓度引起的极化—容量特性的曲线图。

附图 16 是表示实施例 E-6 及对照例 E-4 的充放电容量—放电速率特性的曲线图。

附图 17 是表示高活性物质载带量、高孔隙率下 1M 盐浓度（对照例 E-6）与 1.5M 盐浓度（对照例 E-5）的放电曲线图。

附图 18 是表示高活性物质载带量、高孔隙率下 0℃ 和 25℃ 的 1C 放电曲线图。

附图 19 是表示实施例 E-7、E-8 及对照例 E-7、E-8 的放电速率特性的曲线图。

附图 20 是表示实施例 E-9 及对照例 E-9 中放电速率特性的曲线图。

附图 21 是表示实施例 E-10~E-12 及对照例 E-10 中放电速率特性的曲线图。

附图 22 是表示对照例 E-11~E-12 中放电速率特性的曲线图。

#### 【符号的说明】

- 2a 负极集电体
- 2b 负极活性物质
- 3a 正极集电体
- 3b 正极活性物质
- 4a 隔膜 4a
- 4b 固体电解质 4b
- 11 防止短路的负极层

#### 【发明的实施方式】

本发明的锂二次电池，具有能吸藏和放出锂离子的正极和负极以及锂离子导电性物质，这种锂离子导电性物质中含有下式（1）表示的化合物，

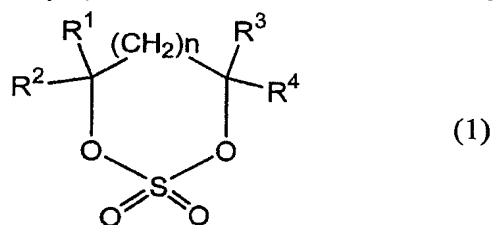
而且具有以下 (a)、(b) 或 (c) 中任何一种组成:

(a) 此式 (1) 表示化合物的  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  表示的取代基中只有一个为烷基, 或者

(b) 作为所说的负极构成材料的一部分, 含有带羧基或羟基的化合物, 在所说的锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯, 或者

(c) 正极活性物质是含锂的过渡金属化合物, 负极活性物质是炭素材料,

所说的锂离子导电性物质中, 作为非水电解液, 在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂中含有作低粘度溶剂用链状碳酸酯;



上式 (1) 中,  $n$  为 0 或 1 的整数,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别表示氢原子或 1~5 个碳原子的烷基。

这样, 通过在所定条件下含有式 (1) 化合物, 或者含有所定条件的式 (1) 化合物, 依靠含有环状碳酸酯能够实现高性能锂二次电池。

具体讲, 通过在锂离子导电性物质中含有式 (1) 表示结构的化合物, 借助于至少一次以上通电, 可以在电极表面上形成至少含有碳元素、氧元素和硫元素的薄膜。于是这种特有的薄膜可以抑制电极引起的电解液分解, 得到一种充放电效率、低温特性和循环特性等极为优良的, 还能与碳酸亚丙酯对应而且在高温保存时无气体产生的锂二次电池。

以下就上式 (1) 表示的化合物进行说明, 式 (1) 中  $n$  表示 0 或 1 的整数,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别表示氢原子或 1~5 个碳原子的烷基。

式 (1) 中可以有或没有  $-(CH_2)-$  基, 但是优选  $n=0$ 。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别表示氢原子, 或者 1~5 个, 特别是 1~3 个碳原子的烷基。而且  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中优选有 2 个, 特别是 3 个以上, 更优选全部是氢原子。此外, 作为  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  的优选烷基, 例如可以举出甲基、乙基、异丙基等。其中优选甲基;  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中也可以有一个烷基, 特别是甲基, 其余是氢原子。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 既可以相同，也可以不同。

作为式(1)表示的具体化合物，例如可以举出 1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧杂四氢噻喃-2,2-二氧化物、4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物和 4-乙基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物等。其中优选 1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物。

式(1)表示化合物的添加量，相对于非水电解质优选占 0.01~30 质量%，更优选 1~10 质量%，特别是 3~7 质量%。另外，混入正极和负极的场合下，相对电极材料优选占 0.01~30 质量%，更优选 1~10 质量%。

本发明中在负极活性物质表面上由上述式(1)化合物形成的薄膜，当用 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: 电子分光化学分析) 法对此负极活性物质进行扫描时，S (硫) 元素 2p 结合能谱的最大峰优选处于 168~172eV 之间。

当 ESCA 时 S 的 2p 结合能谱的最大峰处于上述范围内的场合下，可以形成阻抗小的界面。

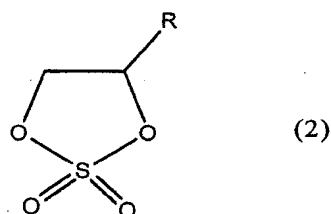
此外，本发明中由上式(1)表示的化合物，LUMO (称为在没有电子的分子轨道中能级最低的轨道，被激发的电子通常向此轨道上迁移) 的能级优选处于 +0.005~+0.07eV、更优选处于 +0.006~+0.066eV 之间。而且对其 HOMO (最高已占分子轨道) 的能级没有特别限制，通常处于 -11~-12eV 之间。LUMO 和 HOMO 可以由所定的理论值推算出来。

当使 LUMO 能级处于上述范围内时，在比电解质溶剂的分解电位更高电位下形成薄膜，能够抑制碳酸亚丙酯的分解。

#### 〔第一种实施方式〕

在本发明的第一种实施方式中，上式(1)表示化合物内由  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  表示的取代基中，仅有一个是烷基。也就是说，在本发明的第一种实施方式中，锂二次电池是具有正极，和能吸藏和放出锂离子的负极，以及锂离子导电性物质的电池，这种锂离子导电性物质中含有下式(2)表示的化合物。





上式(2)中, R优选1或2个碳原子的烷基。

通过使锂离子导电性物质中含有式(2)所示结构的化合物, 至少一次以上充电, 就能使这样的电极表面上形成至少有碳元素、氧元素和硫元素的薄膜。于是这种特有的薄膜能抑制电极造成的电解液分解, 能得到一种充放电效率、低温特性和循环特性等极为优良, 也能与碳酸亚丙酯对应, 而且高温保存时不产生气体的锂二次电池。

此外, 式(2)表示的化合物在常温(20℃)、常压(大气压)下呈液体状态, 能省去使之在溶剂中溶解的工序。特别是结构近似的1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物等在常温常压下是固体, 难于用各种溶剂溶解。因此, 在大量生产工序中, 液态的上述化合物是一种能省略溶解操作的极为有用的材料。

不仅如此, 上述化合物与固态物质比较吸附水分也少, 水分含量少。上述1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物因为是固体而很难用蒸馏和分子筛等干燥, 通常含有0.3质量%以上的水分。与此相比, 式(2)表示的化合物却能用蒸馏和分子筛等进行干燥, 这样能使水分含量降低到300ppm以下, 特别是100ppm以下。因此, 能够抑制电极等中的水分引起的劣化, 也有利于电池长寿化。

以下就式(2)表示的化合物进行说明, 式(2)中R与上式(1)中的R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>同义, 优选1或2个碳原子的烷基。作为R优选的烷基, 例如可以举出甲基、乙基等。R表示的烷基也可以被取代, 但是优选未取代的烷基。

作为(2)表示的具体化合物, 可以举出例如4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物和4-乙基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物等。

式(2)表示化合物的添加量, 相对于非水电解质优选占0.05~50质量%, 更优选1~10质量%, 特别优选3~7质量%。而且将其混入正极

和负极中的场合下,相对于电极材料优选占 0.05~50 质量%,更优选 1~10 质量%。

在本发明中,通过使电池内部具有式(2)表示化合物并经一次以上充电,可以使之进入在负极表面上形成的薄膜中。也可以在电池制作时将其溶解在电解液中,以此方式使之混入正极或负极材料中,特别是负极材料中。

对锂电池而言,通常通过初次充放电,在正极和/或负极表面上与作为构成锂离子导电性物质的物质非水溶剂产生化学反应,形成含有氧、碳的薄膜。式(2)表示化合物,经初次充放电与此化学反应同时在正极和/或负极表面上形成含有硫、氧、碳的薄膜。这种薄膜与不具有式(2)化合物的已往锂电池的薄膜相比,锂离子的透过性良好,具有防止正极·负极引起电解液分解反应的作用。

因而能够提供一种具有充放电效率、低温特性、循环特性和长期稳定性等极为优良的电池特性,而且在高温保存时也不发生气体的锂电池。

### [第二种实施方式]

本发明的第二种实施方式是,当含有上式(1)的化合物时,作为负极构成材料含有带羧基或羟基的化合物,在上述锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯的。也就是说第二种实施方式中的锂二次电池,具有能吸藏/放出锂离子的正极和负极,以及锂离子导电性物质,作为上述负极构成材料的一部分含有带羧基或羟基的化合物,在上述锂离子导电性物质中含有碳酸亚丙酯和上式(1)表示的化合物。

作为带羧基的化合物,可以举出乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾、三氟乙酸锂、乙酸铵、草酸锂、草酸钠、草酸钾等羧酸的碱金属盐或铵盐等。

而且在高分子侧链上含有羧基的场合下,可以举出羧甲基纤维素,丙烯酸、藻酸的碱金属盐和铵盐等。

羧基也可以处于作为电极活性物质的粘结剂所含的高分子侧链上。例如,可以举出聚酰亚胺树脂含有芳香族羧酸的以及在聚偏氟乙烯的侧链上有羧基的。

作为带羟基的化合物，可以举出聚乙烯醇、甲基纤维素、氢氧化锂、氢氧化钠等。

在负极上含有这种带羧基或羟基的化合物的情况下，电极上能有效地形成上述薄膜。

其中从初期放电效率观点来看，可以使用带羧基的化合物。而且作为具有这些羧基、羟基，特别是具有羧基的高分子化合物，优选热固性树脂。

在第二实施方式中，式(1)所示的化合物，利用被设置在电池内部并进行一次以上充电的方法，可以进入在负极表面上形成的薄膜中。此时负极上存在的羧基或羟基起作用，能形成良好的薄膜。因而能抑制电解液，特别是碳酸亚丙酯的分解，并能在长时间内稳定工作。式(1)化合物既可以在制造电池时将其溶解在电解液中，也可以将其混入正极和/或负极材料中。

在锂离子电池中，经初次充放电通常能使正极和/或负极表面与作为锂离子导电性物质构成物质的非水溶剂产生化学反应，形成含氧、碳的薄膜。式(1)所示的化合物，经初次充电在正极和/或负极表面上，特别是与负极上存在的羧基或羟基作用，在化学反应的同时形成含有硫、氧、碳的薄膜。这种薄膜与不具有式(1)化合物的现有锂电池的薄膜相比，锂离子的透过性良好，而且有防止正极·负极引起电解液分解反应的作用。

因此，即使特别在电解质中含有碳酸亚丙酯的体系中，也能提供一种具有充放电效率、低温特性、循环特性和长期稳定性等极为优良电池特性，而且高温保存时也不发生气体的锂电池。

### [第三种实施方式]

本发明的第三种实施方式是，当含有上式(1)表示的化合物时，电极活性物质是含有锂的过渡金属化合物，负极活性物质是碳质材料，在锂离子导电性物质中作为非水电解液，在碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂中含有作为低粘度溶剂的链状碳酸酯。

这样，使碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯混合溶剂含有链状碳酸酯制成三组分体系，进而以含有式(1)结构化合物的物质作为锂离子导电性物质，因而能够得到一种抑制电解液分解，而且电池特性优良，发生气体少的锂二次电池。也就是说，当上述混合溶剂中含有式1化合物的情况下，电极活性物质，特别是在石墨表面上可以形成至少含有硫、氧、碳等元素的薄膜。因此，这种特有的薄膜能抑制电极活性物质引起电解液的分解，可以得到一种充放电效率、低温特性和循环特性等优良，而且高温保存时不发生气体的锂二次电池。

第三种实施方式中，通过使式1所示的化合物处于电池内部并作一次以上充电，可以使之进入在负极表面形成的薄膜之中，形成良好的薄膜。因此，能够抑制电解液，特别是碳酸亚丙酯的分解，维持长时间稳定的工作。式1化合物既可以在电池制造时将其溶解在电解液中，也可以将其混入正极或负极材料中。

在锂离子电池中，通过初次充放电通常能使正极和/或负极表面与作为锂离子导电性物质构成物质的非水溶剂产生化学反应，形成含有氧、碳的薄膜。式(1)所示的化合物，经初次充电后，在正极和/或负极表面上，特别是在作为负极活性物质的石墨表面上因化学反应形成含有硫、氧、碳的薄膜。而且这种薄膜能防止电解液进入石墨内部的层间，防止电解液分解和伴随其分解的层间膨胀造成石墨层间的剥离和割裂现象。此外，这种薄膜与不具有式(1)化合物的已有锂电池的薄膜相比，锂离子的透过性良好，而且有防止正极·负极引起电解液分解反应的作用。

因此，特别是即使在电解质中有碳酸亚丙酯的体系中，也能提供一种充放电效率、低温特性、循环特性和长期稳定性等极为优良，而且高温保存时不发生气体的锂电池。

第三种实施方式中溶解有锂盐的非水电解液，采用碳酸亚丙酯(PC)和碳酸亚乙酯混合溶剂，进而在这种混合溶剂中含有链状碳酸酯作为低浓度溶剂。

作为与碳酸亚丙酯共用的溶剂是，能溶解锂离子并具有赋予离子导电性的极性，优选与锂不发生化学反应的非质子性溶剂，而且是能溶解

含有锂离子的支持盐的。特别是在本发明中使用碳酸亚乙酯的情况下，通过与式(1)所示的化合物相互作用，可以形成锂离子透过性良好的薄膜。

碳酸亚乙酯的含量，相对于作为非水电解质的混合溶剂体积总量低于20体积%，而且优选含量应当比碳酸亚丙酯含量少。这样在减少碳酸亚乙酯含量，特别是比碳酸亚丙酯含量少的场合下，能够使电解液的粘度和凝固点降低，提高低温特性和高速率特性等电池特性。

此外在非水电解液中，碳酸亚乙酯含量优选处于2体积%以上，特别是可以含有5~15体积%。

作为低粘度溶剂，优选25℃下粘性系数 $\eta$ 处于1.0 mPa·s以下，特别优选处于0.8 mPa·s以下。其下限通常为0.5 mPa·s左右。通过在混合溶剂中添加低粘度溶剂，可以改善混合溶剂的湿润性，形成均一薄膜。而且能够提高液体导电性，减少电极内的电位分布。其中所说的粘性系数是按照JIS Z 8803《粘度试验法》测定的。

作为低粘度溶剂，优选链状碳酸酯。具体讲可以举出碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲丙酯、碳酸甲基异丙基酯和碳酸乙丙酯等。特别优选粘度低的碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯。

链状碳酸酯含量，相对于混合溶剂总量优选占20~80体积%，更优选占60~80体积%。

作为含有锂离子的支持盐，例如可以举出 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 等盐或其混合物。

电解液中的锂盐浓度，优选0.5~3摩尔%/升，更优选1.3~2.5摩尔%/升。锂盐浓度高于此范围时电解液粘度增高，高速放电容量和低温放电容量降低，而低于此范围时不能及时供给锂离子，使高速放电容量和低温放电容量降低。

### [锂二次电池]

关于锂二次电池的结构并无特别限制,通常由正极、负极和隔膜构成,可以用于层叠电池和圆筒形电池。将这种正极、隔膜和负极按此顺序依次层叠加压制成电池组。

电极优选采用由电极活性物质和粘结剂,必要时添加导电助剂形成组合物。

本发明中能够吸藏和放出锂离子的正极活性物质,优选由  $\text{Li}_x\text{MyO}_z$  (式中 M 表示一种以上过渡金属元素,  $x$  是  $0.10 \leq 1.10$ ) 表示的含锂过渡金属氧化物。这种正极活性物质能使锂离子进出其层间。具体讲,过渡金属元素是从 Co、Mn、Ni 和 V 中选出的一种或两种以上金属元素,可以特别举出  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  等。这些氧化物粉末的平均粒径优选 1~40 微米左右。

本发明中作为能够吸藏和放出锂离子的负极活性物质,可以举出炭素材料、金属锂、锂合金、或氧化物等,但是使用炭素材料。

炭素材料中,例如可以举出人造石墨、天然石墨、中间相碳微球(MCMB)、中间相碳纤维(MCF)、焦炭类、玻璃态炭素、有机高分子化合物煅烧体等。这些通常以粉末状态使用。

这些当中优选石墨即人造石墨或天然石墨,更优选人造石墨,而且最好是晶格面(002)面间间隔为 0.335~0.380nm 的人造石墨。其中,(002)面间间隔可以通过 X 射线衍射法算出。天然石墨由于含有杂质,所以式 1 表示的化合物初次充电形成薄膜时,往往使该薄膜的质量降低。使用人造石墨,由于回避了杂质的影响,所以能形成离子透过性良好的薄膜。

以粉末形式使用这些物质的场合下,其平均粒径优选 1~30 微米,特别优选 5~25 微米的。平均粒径过小,充放电循环寿命变短,而且容量波动(个体差别)有增大的趋势。平均粒径过大,容量波动显著增大,平均容量减小。在平均粒径大的场合下产生容量波动的,据认为是由于石墨等负极活性物质与集电体间接触上以及负极之间接触上产生波动造成的。

电极中必要时可以添加导电助剂。作为导电助剂,优选的可以举出石

墨、炭黑、乙炔黑、碳纤维、镍、铝、铜银等。特别优选石墨和炭黑。

电极组成，正极中按照重量比计，优选比例为活性物质：导电助剂：粘结剂 = 80 ~ 94: 2 ~ 8: 2 ~ 18；而负极中按照重量比计优选比例为活性物质：导电助剂：粘结剂 = 70 ~ 97: 0 ~ 25: 3 ~ 10。

电极的制造，首先将活性物质和粘结剂，以及必要时的导电助剂分散在粘结剂溶液中制备涂布液。

作为粘结剂，可以使用苯乙烯丁二烯橡胶（SBR）等弹性体、聚偏氟乙烯（PVdF）等树脂材料。而且必要时还可以添加羧甲基纤维素（CMC）等添加剂。

然后将此电极涂布液涂布在集电体上。对于涂布手段没有特别限制，可以根据集电体材料和形状适当确定。一般而言，可以采用金属研磨印刷法、静电涂装法、浸涂法、喷涂法、辊涂法、刀涂法、转轮凹印法、丝网印刷法等。然后根据需要用平板压机、辊压机等进行压延处理。

集电体可以根据使用电池的装置形状和向壳体内部的配置集电体的方法等从通常使用的集电体中选择。一般而言，正极使用铝等，而负极使用铜、镍等。其中集电体通常可以使用金属箔和金属网等。与金属箔相比，金属网与电极的接触电阻小，但是金属箔也能获得充分小的接触电阻。

然后使溶剂蒸发，制作电极。涂布厚度优选处于 50 ~ 400 微米范围内。

本发明的电池在使用上述混合溶剂的情况下，能够使电极内的电位分布减少，并能使活性物质的载带量增大。

所得电极每单位面积的活性物质载带量，优选处于  $10 \text{ mg/cm}^2$  以上，特别优选处于  $12 \text{ mg/cm}^2$  以上。对其上限虽无特别限制，但是通常为  $300 \text{ mg/cm}^2$  左右。

增大活性物质载带量时，能够使电极，即存在于集电体表面上含有活性物质层的厚度增大，使电池的高能量密度化和高输出密度化成为可能。

本发明中，作为锂离子电导性物质，可以使用溶解了锂盐的非水电解液或凝胶状聚合物。

溶解了锂盐的电解液，优选采用能够溶解锂离子，具有能赋予离子导电性的极性，与锂不发生化学反应的非质子性溶剂，能溶解含有锂离子的支持盐者。具体讲，可以举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸三氟亚丙酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯和碳酸甲丙酯等。其中特别优选碳酸亚丙酯。

将两种以上溶剂混合使用的场合下，非水溶剂中碳酸亚丙酯优选超过50体积%，更优选60~99体积%，特别优选80~98体积%。

而且在第一种实施方式中，溶解有锂盐的非水电解液，可以单独使用碳酸亚丙酯或者使用与其他溶剂的混合溶剂。作为与碳酸亚丙酯共用的溶剂，可以举出上述例示的那些。

作为含有锂离子的支持盐，例如如上所述，可以举出 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 等盐或其混合物。

电解液中锂盐的浓度，通常优选0.5~3摩尔/升，更优选1.3~2.5摩尔/升。锂盐浓度高于此范围时电解液粘度增高，高速率下放电容量和低温下放电容量降低，而过低则不能及时供给锂离子，高速率下放电容量和低温下放电容量也降低。

所说的凝胶状聚合物，可以举出例如聚丙烯腈、聚乙二醇、聚偏氟乙烯等被溶解了上述锂盐的非水电解液溶胀的物质。若有必要防止正极和负极间短路，则可以使用高分子多孔膜，例如聚烯烃单向拉伸膜或双向拉伸膜、聚烯烃无纺布等作为隔膜和锂离子导电性聚合物的基材。

凝胶状聚合物膜的厚度，优选5~100微米，更优选5~60微米，特别优选10~40微米。

此外，作为凝胶状聚合物的替代用隔膜构成材料有，聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃中的一种或两种以上（两种以上的场合下，有两层以上薄膜的粘结物等）、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯类、乙烯-四氟乙烯共聚物之类热塑性含氟树脂和纤维素类等。片材的形态有，按照JIS-P8117规定



的方法测定的通气度为 5~2000 秒/100cc 左右,厚度为 5~100 微米左右的多微孔薄膜、织布、无纺布等。

而且还可以使用特开平 9-219184、特开 2000-223107 和特开 2000-100408 等号公报中记载的隔膜。

外装体例如在铝等金属层两面,层叠上作为热粘接性树脂层的聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃树脂层和耐热性聚酯树脂层构成。外装体可以预先将两片层叠膜三边端面上的热粘接性树脂层互相热粘接形成第一密封部分,形成一边开口的袋状。或者将一片层叠膜折叠后,两边端面热粘接形成密封部分制成袋状。

作为层叠膜,为了确保构成层叠膜的金属箔和导出端子间的绝缘,优选使用例如从内侧开始具有热粘接性树脂层/聚酯树脂层/金属箔/聚酯树脂层层叠结构的层叠膜。通过使用这种层叠膜,热粘接时由于高熔点的聚酯树脂不熔化而存留,所以能保持导出端子与外装袋的金属箔之间的距离,确保绝缘性。因此,层叠膜的聚酯树脂层厚度优选处于 5~100 微米左右。

用树脂/电解液表示隔膜组成的场合下,从薄膜强度和离子电导率的观点来看,电解液的比例以 40~90 质量 %为好。

利用将按照上述方式制成的电极与隔膜交互层叠或者卷缠的方式制成电池。

#### [防止电极中短路的结构]

本发明的锂二次电池优选设有数个正极和负极的电极结构体最外层处具有作短路防止层的负极,以便防止因卷缠集电体金属导致电极之间短路。

这样,通过在电极结构体最外层部分设置防止短路用负极层,即使在针刺试验等设想的异常状态下,也能防止严重的内部短路,内部安全放电,安全性极高的锂二次电池。而且在电极结构体最外层设置有防止短路的负极层,并不牺牲电池特性。也就是说防止短路的负极层不具有作为电池构成要素的功能。

也就是说,通常状态下电极结构体的最外层与电池特性完全无关,针刺等使内部电池结构体产生硬件的内部短路状态时,能防止内部各结构要素(特别是电极之间)短路。特别是在电池结构为层叠型电池的情况下,若最外层仅有金属集电体,用针刺等方法使内部硬件强制产生短路试验,则金属集电体箔与钉子一起在被缠绕的内部产生短路。与此相比,本发明的结构中,外侧层表面由于被防止硬件内部短路用材料层所覆盖,所以即使进行针刺在集电体箔的缠绕也少,不会引起严重的内部短路。

本发明的锂二次电池的优选结构示于附图1之中。所图示的电池实例,设置有构成负极的负极集电体2a和负极活性物质含有层2b,和构成正极的正极集电体3a和正极活性物质含有层3b,在二电极之间夹有隔膜4a以及具有固体电解质4b的电解质。因此这些是按照顺序:负极/电解质/正极/电解质/负极...负极/电解质/正极/电解质/负极依次层叠。于是在此电极集电体最外层(附图的最上端和最下端),形成设置有防止短路用负极层(负极活性物质含有层)。其中在附图1的电池中,省略了容纳层叠体的外装体。

防止短路用的负极层,在针刺试验中具有能使集电体金属箔开孔时防止产生毛刺的功能。这种防止短路层优选直接在电极集电体上形成。而且防止短路层可以在电极结构体的最外层,即电极集电体只要是层叠型的,则可以在集电体上下端表面上形成,其内面侧无论是何种电极均可。然而从进一步提高安全性和制造效率考虑,优选在负极集电体的最外面形成。

作为防止短路层可以举出在电化学上惰性的,特别可以是对电池电解液具有耐溶剂性的,具体可以举出电池的固体电解质材料,或者作为电池粘结剂使用的树脂,例如PVdF等,优选与负极材料具有相同组成,即负极活性物质含有层相同的材料。

具体优选上述炭素材料与树脂的混合物。特别优选能够减小摩擦、增加润滑的石墨与树脂的混合物。而且从生产率考虑,更优选在不制作最外层用特别电极的情况下,在最外层使用能获得其效果的双面涂布负极。本发明特别在构成层叠电池的情况下,具有能防止严重的内部短路的效

果。

对防止短路负极层的厚度没有特别限制,但是过薄时很难获得防止短路效果,而过厚则会对电池特性无用部分堆积增大的弊病。具体讲,优选厚度与电极同样处于50~400微米,更优选80~200微米。

#### [使用高载带比电极的高盐浓度电池]

然而,现在市售的锂离子电池和锂离子聚合物电池,其中的支持电解质盐大部分使用六氟磷酸锂。这种体系中,在1摩尔/dm<sup>3</sup>盐浓度附近,通常有离子导电率峰;实际上在市售的电池中,大部分盐浓度约为1摩尔/dm<sup>3</sup>。

然而,导电率峰的盐浓度、优选1摩尔/dm<sup>3</sup>左右下,使用上述的高能量密度电极制成电池时,高速率特性和低温特性劣化,出现达不到实用水平的问题。考虑此问题起因于电极内部的锂离子扩散,而且可以认为其改善非常困难。

但是,本发明人等进行各种研究的结果发现,在低孔隙率的高能量密度电极中,形成离子导电率峰的浓度优选不在1摩尔/dm<sup>3</sup>附近,而是处于比其高的盐浓度下,能够改善高速率充放电特性和低温充放电特性。在通常的电极中,在离子导电率峰处电池特性也变成峰值,但是对低孔隙率的高密度电极来说,与通常电极相比由于离子扩散极度劣化,所以电极内部的锂离子分布浓淡差别显著,因此浓差极化增大,据认为这就是特性劣化的支配性原因。

本发明电池电解质中的盐浓度,优选将形成离子导电率峰的浓度(以下记为峰浓度)设定在更高浓度下。而且更优选设定在上述峰浓度的110%以上,特别是130%以上。其上限为上述峰浓度的300%以下,特别是250%以下。

形成离子导电率峰的浓度虽因盐的种类而异,但是可以举出上述例示的那种通常采用的盐,优选六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、LiClO<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)LiN(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>、LiBF<sub>4</sub>和LiAsF<sub>6</sub>等,特别对六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)

等而言处于 1 摩尔/dm<sup>3</sup> 附近, 优选比其高的浓度下, 特别是 1.3 摩尔/dm<sup>3</sup> 以上。其上限为 3 摩尔/dm<sup>3</sup> 左右。

电极高密度化而被压缩, 其孔隙率处于 25% 以下, 优选 20% 以下。其下限为 5% 左右。孔隙率例如可以用下式求出。

孔隙率 P (%) = [1 - 每单位面积的活性物质载带量 /

(涂膜厚度 × 涂膜中活性物质比 × 涂膜真密度)] × 100

电极等的压缩, 可以采用辊压机等压缩手段进行压缩, 使之高密度化。压缩时的压力, 换算成辊压机的线压力为 150 ~ 800 千克/厘米左右。

对于电极的高密度化来说, 由于能减少与隔膜和集电体等与电池容量无关的部分, 因而能使活性物质有效提高载带量。然而, 市售的锂离子电池, 因为大部分做成缠绕型, 一旦使活性物质提高载带量, 就会在缠绕电极时产生龟裂等问题。

因此, 对于电池中使用高载带量·低孔隙率的高能电极而言, 优选层叠型电池。

正极单位面积相当的活性物质载带量, 优选 20 毫克/平方厘米以上, 特别优选 23 毫克/平方厘米以上, 其上限为 300 毫克/平方厘米左右。

综上所述, 本发明在电极高载带量和低孔隙率化下, 使电极高能量密度化, 而且在使非水电解质的盐浓度比形成导电率峰的浓度, 优选高于 1 摩尔/dm<sup>3</sup> 的浓度下, 使电池的高速率充放电特性和低温充放电特性不劣化的条件下, 可以提供高能量密度的电池。

## 【实施例】

以下基于实施例对本发明作更详细说明, 但是本发明并不受这些实施例的丝毫限制, 在不变更主要内容的范围内可以适当变更后实施。

### 第一种实施方式

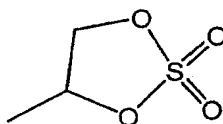
#### 〔实施例 A-1〕

将作正极活性物质用的 LiCoO<sub>2</sub> (90 重量份)、作导电助剂用的炭黑 (6 重量份) 和作粘结剂用的 PVdF (4 重量份) 混合后作为正极合剂, 以 N-甲基-2-吡咯烷酮作溶剂将其分散制成浆状。在作集电体用 Al 箔上涂布

得到的浆液后干燥，制成正极。

将作负极活性物质用球状人造石墨粉末（90 重量份）和作粘结剂用 PVdF（10 重量份）分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮作溶剂将其分散制成浆状。在作负极集电体用 Cu 箔上涂布此浆液后干燥，制成负极。

电解液以碳酸亚丙酯作溶剂，以 1 摩尔/dm<sup>3</sup> 的 LiPF<sub>6</sub> 作为溶质，制备溶解了具有以下结构的 4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物（5 重量份）的非水电解液。



使上述正极和负极间夹以含有具有偏氟乙烯单元的聚合物的凝胶状电解质，使之含浸电解液，经过层叠构成电池芯。将层叠体装入铝层叠膜中密封后，制成层叠型锂聚合物电池。

#### 〔实施例 A-2〕

作为电解液除了在 75 体积%的碳酸亚丙酯和 25 体积%的碳酸亚乙酯混合制成的混合溶剂中，溶解 4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物（5 重量份）制成电解液后使用之外，与实施例 A-1 同样制成了电池。

#### 〔实施例 A-3〕

作为电解液除了在 50 体积%的碳酸亚丙酯和 50 体积%的碳酸亚乙酯混合制成的混合溶剂中，溶解 4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物（5 重量份）制成电解液后使用之外，与实施例 A-1 同样制成了电池。

#### 〔实施例 A-4〕

除了在作非水电解液溶剂用的碳酸亚丙酯中溶解 4-乙基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物（5 重量份）制成电解液后使用之外，与实施例 A-1 同样制成了电池。

#### 〔实施例 A-5〕

作为电解液除了在 70 体积%的碳酸亚乙酯和 30 体积%的碳酸乙酯混合制成的混合溶剂中，溶解 4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物（5 重量份）制成电解液后使用之外，与实施例 A-1 同样制成了电池。

〔对照例 A-1〕

作为非水电解液的溶剂，除了在碳酸亚丙酯中混合 1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物（5 重量份）之外，与实施例 A-1 同样制成了电池。

〔对照例 A-2〕

作为非水电解液的溶剂，除了在碳酸亚丙酯中混合亚硫酸亚乙酯（5 重量份）之外，与实施例 A-1 同样制成了电池。

〔对照例 A-3〕

作为非水电解液的溶剂，除了在碳酸亚丙酯中混合 1,3-丙磺酸内酯（5 重量份）之外，与实施例 A-1 同样制成了电池。

〔对照例 A-4〕

作为非水电解液的溶剂，除了在碳酸亚丙酯中混合碳酸亚乙烯酯（5 重量份）之外，与实施例 A-1 同样制成了电池。

〔对照例 A-5〕

作为非水电解液的溶剂，除了将 30 体积%的碳酸亚乙酯和 70 体积%的碳酸二乙酯混合制成混合溶剂后使用之外，与实施例 A-1 同样制成了电池。

对上述实施例 A-1 ~ A-5 以及对照例 A-1 ~ A-5 的各电池，在 25℃ 和 0.12A (0.2C) 定电流下，充电终止电压 4.2V，放电终止电压 3.0V 条件下进行了充放电试验。初次循环的充放电效率，和 1C 充放电 300 个循环后的容量保持率示于表 A-1 之中。

表 A-1

样品	添加剂	溶剂 (质量比)	初期充放电效率(%)	300 循环后容量保持率(%)
实施例 A-1	4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,20 二氧化物	PC:100%	89.0	96.5
实施例 A-2	4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,20 二氧化物	PC+EC(3:1)	89.7	95.8
实施例 A-3	4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,20 二氧化物	PEC+EC(1:1)	91.6	94.0
实施例 A-4	4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,20 二氧化物	PC:100%	87.6	97.7
实施例 A-5	4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,20 二氧化物	EC:DEC(3:7)	92.0	93.2
比较例 A-1	1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物	PC:100%	88.8	91.6
比较例 A-2	亚硫酸亚乙酯	PC:100%	充电不能	-
比较例 A-3	1,3-丙磺酸内酯	PC:100%	78.1	85.1
比较例 A-4	碳酸亚乙烯酯	PC:100%	56.9	69.8
比较例 A-5	无	EC:DEC(3:7)	88.2	85.7

表中 PC: 碳酸亚丙酯、EC: 碳酸酯、DEC: 碳酸二乙酯

实施例 A-1~A-3 中, 4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物形成薄膜, 由于能抑制碳酸亚丙酯分解, 所以初期充放电效率高, 循环特性也优良。实施例 A-4 的 4-乙基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物也可见同样效果。但是对照例 A-2~A-4 的添加剂形成薄膜不充分, 初期充放电效率和循环特性均变劣。

对照例 A-1 的 1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物, 虽然初期充放电效率和循环特性均优良, 但是因为固体不能蒸馏除去水分和用分子筛干燥, 含有水分多。因此, 水促进了电解液中支持盐的分解, 随着时

间的流逝电解液迅速劣化。与此相比, 4-甲基-1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物容易用蒸馏法和分子筛干燥, 很难受水分影响。所以通过使用 4-甲基-1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物, 能够防止电解液劣化, 制造工艺上的可操作性优良。

## 第二种实施方式

### 〔实施例 B-1〕

负极的制作, 使用块状人造石墨(90 重量份)作负极活性物质, 以及作粘结剂用的苯乙烯丁二烯橡胶 SBR(3 重量份)和羧甲基纤维素(1 重量份), 将其混合后加入蒸馏水, 制成浆状。用刀涂法将此浆液在作集电体用电解铜箔箔上涂布, 110℃下干燥, 干燥后压延, 将其作负极使用。

正极的制作, 使用  $\text{LiCoO}_2$ (90 重量份)作正极活性物质, 并使用炭黑(6 重量份)作导电助剂和 PVdF(4 重量份)作粘结剂。将其混合, 以 N-甲基-2-吡咯烷酮作溶剂将其分散, 制成浆液。在作集电体用 Al 箔上涂布得到的浆液后干燥, 进行压延, 制成正极。

电解液以碳酸亚丙酯作溶剂, 以 1 摩尔/ $\text{dm}^3$ 的  $\text{LiPF}_6$ 作为溶质, 使用溶解了 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物(5 重量份)的非水电解液。

将上述正极、负极和隔膜层叠制成层叠体。将此层叠体封入铝层叠袋中进行真空密封, 制成电池。

表 2 中示出了用上述方法制造电池的初期充放电效率和循环特性。

### 〔实施例 B-2〕

作为电解液的溶剂除使用体积比 9: 1 的碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯之外, 与实施例 B-1 同样制成了电池。

### 〔实施例 B-3〕

作为电解液的溶剂除使用体积比 1: 1 的碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯之外, 与实施例 B-1 同样制成了电池。

### 〔实施例 B-4〕

除将负极组成混合成人造石墨: SBR: CMC = 95: 1: 4(重量比)之外, 与实施例 B-1 同样制成了电池。



## 〔实施例 B-5〕

除将负极组成混合成人造石墨: SBR: CMC = 96: 2: 2 (重量比) 之外, 与实施例 B-1 同样制成了电池。

## 〔实施例 B-6〕

除将负极组成混合成人造石墨: SBR: CMC = 96: 3.3: 0.7 (重量比) 之外, 与实施例 B-1 同样制成了电池。

## 〔实施例 B-7〕

除将负极组成混合成人造石墨: SBR: CMC = 96: 3.7: 0.3 (重量比) 之外, 与实施例 B-1 同样制成了电池。

## 〔实施例 B-8〕

使用块状人造石墨 (92 重量份) 作负极活性物质和 PVdF (7 重量份) 作粘结剂, 加入 1 重量份 CMC 后混合。加入 N-甲基-2-吡咯烷酮分散, 制成浆液。用刀涂法将此浆液在作集电体用电解铜箔箔上涂布, 110℃ 下干燥, 干燥后压延, 将其作负使用极。

除负极之外, 与实施例 B-1 同样制成了电池。

## 〔实施例 B-9〕

除使用 9:1 体积比的碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯作电解液的溶剂之外, 与实施例 B-8 同样制作了电池。

## 〔实施例 B-10〕

除使用 1:1 体积比的碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯作电解液的溶剂之外, 与实施例 B-8 同样制作了电池。

## 〔实施例 B-11〕

除将负极组成混合成人造石墨: PVdF: CMC = 92: 4: 4 (重量比) 之外, 与实施例 B-8 同样制成了电池。

## 〔实施例 B-12〕

除将负极组成混合成人造石墨: PVdF: CMC = 92: 6: 2 (重量比) 之外, 与实施例 B-1 同样制成了电池。

## 〔实施例 B-13〕

除将负极组成混合成人造石墨: PVdF: CMC = 92: 7.3: 0.7 (重量

比)之外,与实施例B-8同样制成了电池。

〔实施例B-14〕

除将负极组成混合成人造石墨: SBR: CMC = 92: 7.7: 0.3 (重量比)之外,与实施例B-8同样制成了电池。

〔实施例B-15〕

除将负极组成混合成人造石墨: SBR: 丙烯酸钠 = 96: 1: 3 (重量比)之外,与实施例B-2同样制成了电池。

〔实施例B-16〕

除将负极组成混合成人造石墨: PVdF: 丙烯酸钠 = 92: 7: 1 (重量比)之外,与实施例B-2同样制成了电池。

〔实施例B-17〕

除将负极组成混合成人造石墨: SBR: 藻酸钠 = 96: 2: 2 (重量比)之外,与实施例B-2同样制成了电池。

〔实施例B-18〕

除将负极组成混合成人造石墨: PVdF: 藻酸钠 = 92: 7: 1 (重量比)之外,与实施例B-2同样制成了电池。

〔实施例B-19〕

除将负极组成混合成人造石墨: SBR: 甲基纤维素: 乙酸钠 = 95: 2: 2: 1 (重量比)之外,与实施例B-2同样制成了电池。

〔实施例B-20〕

除将负极组成混合成人造石墨: PVdF: 乙酸钠 = 92: 7: 1 (重量比)之外,与实施例B-2同样制成了电池。

〔实施例B-21〕

除将负极组成混合成人造石墨: SBR: 甲基纤维素: 三氟乙酸钠 = 95: 2: 2: 1 (重量比)之外,与实施例B-2同样制成了电池。

〔实施例B-22〕

除将负极组成混合成人造石墨: PVdF: 三氟乙酸钠 = 92: 7: 1 (重量比)之外,与实施例B-2同样制成了电池。

〔实施例B-23〕

除将负极组成混合成人造石墨：聚酰亚胺树脂 = 92: 8 (重量比) 之外，与实施例 B-2 同样制成了电池。

〔实施例 B-24〕

除将负极组成混合成人造石墨：SBR: 聚乙烯醇 = 90: 2: 8 (重量比) 之外，与实施例 B-2 同样制成了电池。

〔对照例 B-1〕

除使用人造石墨 (92 重量份) 作为负极活性物质，PVdF (8 重量份) 作粘结剂，按照与实施例 B-1 同样方式制作负极之外，与实施例 B-1 同样制成了电池。

〔对照例 B-2〕

除使用 9: 1 体积比的碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯作为电解液溶剂之外作为电解液的溶剂，与对照例 B-1 同样制成了电池。

〔对照例 B-3〕

除使用 1: 1 体积比的碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯作为电解液溶剂之外作为电解液的溶剂，与对照例 B-1 同样制成了电池。

〔对照例 B-4〕

除了将负极组成混合成人造石墨：SBR: 甲基纤维素 = 96: 2: 2 (重量比) 之外，与实施例 B-1 同样制成了电池。

〔对照例 B-5〕

除了电解液的溶剂是碳酸亚丙酯，使用 1 摩尔  $\text{dm}^{-3}$  的  $\text{LiPF}_6$  作溶质制成的溶液，其中不含 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 之外，与实施例 B-1 同样制成了电池。

〔对照例 B-6〕

除使用 9: 1 体积比的碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯作为电解液溶剂之外作为电解液的溶剂，与对照例 B-4 同样制成了电池。

〔对照例 B-7〕

除使用 1: 1 体积比的碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯作电解液溶剂之外作为电解液的溶剂，与对照例 B-4 同样制成了电池。

〔对照例 B-8〕

除了电解液的溶剂是碳酸亚丙酯,使用 1 摩尔/ $\text{dm}^3$ 的  $\text{LiPF}_6$  作溶质制成的溶液,其中含亚硫酸亚乙酯(5 重量份)之外,与实施例 B-1 同样制成了电池。

〔对照例 B-9〕

除了电解液的溶剂是碳酸亚丙酯,使用 1 摩尔/ $\text{dm}^3$ 的  $\text{LiPF}_6$  作溶质制成的溶液,其中不含 1,3-丙磺酸内酯(5 重量份)之外,与实施例 B-1 同样制成了电池。

〔对照例 B-10〕

除使用 3: 7 体积比的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯作电解液溶剂之外作为电解液的溶剂,与实施例 B-1 同样制成了电池。

上述各实施例和对照例的电池初期充放电容量和 200 个循环后的容量保持率示于表 2 之中。初次充电在 120mA (0.2C) 定电流下进行,电池电压达到 4.2V 时进行了定电压充电。定电压充电时的电流值达到 20mA 时终止充电。

初次放电在 120mA (0.2C) 下进行定电流放电,当电池电压达到 3.0V 时终止放电。将放电容量与充电容量之比定为初次充电效率。

循环特性是在 600mAh (1C) 下进行 4.2V 的定电流低电压充电,在 600mAh (1C) 下反复进行定电流放电至 3.0V 的操作,200 个循环后的放电容量与初次放电容量之比定为容量保持率。

表 2

样品	粘结剂	含有羧基或羟基的化合物 (重量%)	电解液添加剂	碳酸亚丙酯含有率 (体积%)	初期充放电效率(%)	200次循环容量保持率(%)
实施例 B-1	SBR	CMC:1	A	100	90	94
实施例 B-2	SBR	CMC:1	A	90	90	92
实施例 B-3	SBR	CMC:1	A	50	91	86
实施例 B-4	SBR	CMC:4	A	100	89	76
实施例 B-5	SBR	CMC:2	A	100	91	89
实施例 B-6	SBR	CMC:0.7	A	100	87	88
实施例 B-7	SBR	CMC:0.3	A	100	78	56
实施例 B-8	PVdF	CMC:1	A	100	83	90
实施例 B-9	PVdF	CMC:1	A	90	89	87
实施例 B-10	PVdF	CMC:1	A	50	89	84
实施例 B-11	PVdF	CMC:4	A	100	88	72
实施例 B-12	PVdF	CMC:2	A	100	88	84
实施例 B-13	PVdF	CMC:0.7	A	100	81	68
实施例 B-14	PVdF	CMC:0.3	A	100	72	54
实施例 B-15	SBR	丙烯酸 Na:3	A	90	88	83
实施例 B-16	PVdF	丙烯酸 Na:1	A	90	86	90
实施例 B-17	SBR	藻酸 Na:2	A	90	86	90
实施例 B-18	PVdF	藻酸 Na:1	A	90	85	91
实施例 B-19	SBR	乙酸 Na:1	A	90	88	92
实施例 B-20	PVdF	乙酸 Na:1	A	90	85	93
实施例 B-21	SBR	三氟乙酸 Na:1	A	90	86	88
实施例 B-22	PVdF	三氟乙酸 Na:1	A	90	85	89
实施例 B-23	聚酰亚胺	聚酰亚胺	A	90	90	90
对照例 B-1	PVdF	-	A	100	充电不能	-
对照例 B-2	PVdF	-	A	90	充电不能	-
对照例 B-3	PVdF	-	A	50	85	79
对照例 B-4	SBR	-	A	100	充电不能	-
对照例 B-5	SBR	CMC:1	-	100	充电不能	-
对照例 B-6	SBR	CMC:1	-	90	充电不能	-
对照例 B-7	SBR	CMC:1	-	50	充电不能	-
对照例 B-8	SBR	CMC:1	B	100	充电不能	-
对照例 B-9	SBR	CMC:1	C	100	81	80
对照例 B-10	SBR	CMC:1	-	0	86	82
实施例 B-24	SBR	PVA:8	A	90	84	85

表中 A: 1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物、B: 亚硫酸亚乙酯、C: 1,3-丙磺酸内酯

附图 2 表示实施例 B-1 ~ B-3 以及 B-8 ~ B-10 中 200 次循环后容量保持率与碳酸亚丙酯含量(质量%)之间的试验结果;附图 3 表示使用 SBR 的

场合下, CMC 含量(质量%)与初期充放电效率和 200 次循环后容量保持率的试验结果;附图 4 表示使用 PVdF 的场合下, CMC 含量(质量%)与初期充放电效率和 200 次循环后容量保持率的试验结果;附图 5 表示实施例 B-1 与对照例 B-10 在 160℃ 下的加热试验结果。

从上述结果看出, 实施例 B-1~B-3 都能充放电, 循环特性也优良。与之相比, 对照例 B-5~B-7 都不能充放电。据认为这是由于不含 1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物, 不能充分形成薄膜的缘故。

实施例 B-8~B-10, 与使用水溶性粘结剂 SBR 的场合相比, 虽然初期充放电效率差, 但是却能充放电。碳酸亚丙酯比例高的对照例 B-4~B-5 不能充放电。对照例 B-3 虽然不含 CMC, 但是由于 PC 含量低, 却能充放电。对照例 B-4~B-5, 据认为由于不含 CMC 而不能促进薄膜形成, 因而不能充放电。如对照例 B-3 那样, 碳酸亚丙酯含量低时, 即使 CMC 不存在也能充放电, 但是与实施例 B-10 相比初期充放电效率低。

从实施例 B-1~B-3, 实施例 B-8~B-10, 和附图 2 的碳酸亚丙酯含量与循环特性之间的关系看出, 碳酸亚丙酯含量越高, 循环特性越好。

实施例 B-4~B-7, 附图 3 和 4 虽然是 CMC 浓度变化的结果, 但是当 CMC 超过 1 重量%时, 初期充放电效率增高, 但是 CMC 浓度过高时循环特性却劣化。据认为, 这是由于 CMC 浓度相对于粘结剂增多, 使集电体与活性物质的接触恶化, 循环过程中产生剥离, 使放电容量降低的缘故。关于实施例 B-11~B-14 也看到同样的倾向。

对照例 B-10 不含碳酸亚丙酯, 循环特性比含有 90%以上碳酸亚丙酯的实施例 B-1~B-2 差。而且进行 160℃ 加热试验后, 如附图 5 所示, 实施例 B-1 的电池到达 160℃ 后 60 分钟破裂而不着火, 但是与此相比, 对照例 B-10 的电池却在到达 160℃ 10 分钟后破裂、着火。

从上述实施例和对照例的结果可看出, 在电解液中所含的 1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物与负极所含的羧基或羟基互相作用下, 抑制了碳酸亚丙酯的分解。

如上所述, 第二种实施方式使高比例下使用碳酸亚丙酯称为可能, 能够提供一种初期充放电效率和循环特性好, 高温安全性高的的电池。

### 第三种实施方式

#### 〔实施例 C-1〕

将作正极活性物质用的  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (90 重量份), 作导电助剂用的炭黑 (6 重量份) 和作粘结剂用的 PVdF (4 重量份) 混合作为正极合剂, 以 N-甲基-2-吡咯烷酮作溶剂将其分散, 制成浆液。在作为集电体的 Al 箔上涂布干燥后, 作为正极。

将作负极活性物质用的纤维状人造石墨 (晶格面 (002) 面间间隔 0.3355nm, 90 重量份) 与作粘结剂用的 PVdF (10 重量份) 在 N-甲基-2-吡咯烷酮中分散, 制成浆液。将此浆液在作负极集电体用的 Cu 箔上涂布干燥。此时, 单位面积所相当的人造石墨粉末载带量为 14 毫克/ $\text{cm}^2$ 。

电解液, 以溶剂比 2:1 的比例将碳酸亚丙酯 (PC) 和碳酸亚乙酯 (EC), 与粘度系数为  $0.75\text{Pa} \cdot \text{s}$  的碳酸二乙酯 (DEC) 混合后作为溶剂, 以 1.5 摩尔/ $\text{dm}^3$  的比例的  $\text{LiPF}_6$  作溶质, 溶解 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份), 制成非水电解液。

将涂布了凝胶状电解质的隔膜夹在上述正极和负极之间, 使之含浸电解液, 利用层叠法构成电池芯。其中的结构为, 在层叠体最外层设置有集电体两面涂布了含有活性物质浆液的负极。将这样的层叠体置于层叠铝膜之中后密封, 制成容量为 2500mAh (1C) 的层叠型锂聚合物电池。

#### 〔实施例 C-2〕

除了作为电解液, 使用以 1.5 摩尔/ $\text{dm}^3$  的  $\text{LiPF}_6$  作溶质, 以体积比 1: 1: 8 的 PC + EC + DEC 作溶剂, 溶解有 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液以外, 与实施例 C-1 同样制作了电池。

#### 〔实施例 C-3〕

除了作为电解液, 使用以 1.5 摩尔/ $\text{dm}^3$  的  $\text{LiPF}_6$  作溶质, 以体积比 3: 1: 6 的 PC + EC + DEC 作溶剂, 溶解有 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液以外, 与实施例 C-1 同样制作了电池。

#### 〔实施例 C-4〕

除了作为电解液, 使用以 1.5 摩尔/ $\text{dm}^3$  的  $\text{LiPF}_6$  作溶质, 以体积比 4:

1: 5 的 PC + EC + DEC 作溶剂, 溶解有 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液以外, 与实施例 C-1 同样制作了电池。

〔实施例 C-5〕

除了作为电解液, 使用以 1.5 摩尔/dm<sup>3</sup> 的 LiPF<sub>6</sub> 作溶质, 以体积比 5: 1: 4 的 PC + EC + DEC 作溶剂, 溶解有 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液以外, 与实施例 C-1 同样制作了电池。

〔实施例 C-6〕

除了作为电解液, 使用以 1.5 摩尔/dm<sup>3</sup> 的 LiPF<sub>6</sub> 作溶质, 以体积比 6: 1: 3 的 PC + EC + DEC 作溶剂, 溶解有 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液以外, 与实施例 C-1 同样制作了电池。

〔实施例 C-7〕

除了作为电解液, 使用以 1.5 摩尔/dm<sup>3</sup> 的 LiPF<sub>6</sub> 作溶质, 以体积比 7: 1: 2 的 PC + EC + DEC 作溶剂, 溶解有 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液以外, 与实施例 C-1 同样制作了电池。

〔实施例 C-8〕

除了作为电解液, 使用以 2.0 摩尔/dm<sup>3</sup> 的 LiPF<sub>6</sub> 作溶质, 以体积比 2: 1: 7 的 PC + EC + DEC 作溶剂, 溶解有 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液以外, 与实施例 C-1 同样制作了电池。

〔实施例 C-9〕

除了作为电解液, 使用 2: 1: 7 体积比的 PC + EC 和粘度系数 0.65 Pa · s 的碳酸甲乙酯混合物作溶剂, 以 1.5 摩尔/dm<sup>3</sup> 的 LiPF<sub>6</sub> 作溶质, 溶解有 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液以外, 与实施例 C-1 同样制作了电池。

〔实施例 C-10〕

除了作为电解液, 使用 2: 1: 7 体积比的 PC + EC 和粘度系数 0.59 Pa · s 的碳酸二甲酯混合物作溶剂, 以 1.5 摩尔/dm<sup>3</sup> 的 LiPF<sub>6</sub> 作溶质, 溶解有 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液以外, 与实施例 C-1 同样制作了电池。

〔对照例 C-1〕



除了作为电解液,使用以 1.5 摩尔/dm<sup>3</sup>的 LiPF<sub>6</sub>作溶质,以 4: 1: 5 体积比的 PC + EC + DEC 作溶剂,未混合 1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物以外,与实施例 C-1 同样制作了电池。

〔对照例 C-2〕

除了作为电解液,使用以 1.0 摩尔/dm<sup>3</sup>的 LiPF<sub>6</sub>作溶质,以 1: 1 体积比的 PC + EC 作溶剂,溶解有 1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物(5 重量份)的非水电解液以外,与实施例 C-1 同样制作了电池。

〔对照例 C-3〕

除了作为电解液,使用以 1.5 摩尔/dm<sup>3</sup>的 LiPF<sub>6</sub>作溶质,以 1: 1 体积比的 PC + EC 作溶剂,溶解有 1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物(5 重量份)的非水电解液以外,与实施例 C-1 同样制作了电池。

〔对照例 C-4〕

除了作为电解液,使用以 1.5 摩尔/dm<sup>3</sup>的 LiPF<sub>6</sub>作溶质,以 3: 7 体积比的 EC + DEC 作溶剂的非水电解液以外,与实施例 C-1 同样制作了电池。

对上述实施例 C-1 ~ C-9 和对照例 C-1 ~ C-4 中的各种电池,在 25℃ 下进行了充电终止电压 4.2V、放电终止电压 3.0V 的充放电试验。初次循环的充放电效率和 1C 充放电 100 循环后的容量保持率,示于表 3 之中。而且关于用上述样品进行了所谓的针刺试验结果,也一并示于表 3 之中。

表 3

	初期充放电 效率(%)	100 循环后的容 量保持率(%)	-10℃/25℃ 容量比(%)	2C/0.5C 容量 比(%)	针刺 试验
实施例 C-1	86.1	98.1	43	74	○
实施例 C-2	87.3	97.2	42	67	○
实施例 C-3	85.8	98.0	39	66	○
实施例 C-4	85.5	97.6	36	63	○
实施例 C-5	85.6	97.6	33	62	○
实施例 C-6	84.7	95.4	29	59	○
实施例 C-7	84.6	94.5	28	55	○
实施例 C-8	86.8	93.5	31	76	○
实施例 C-9	86.0	97.1	53	88	○
实施例 C-10	86.5	97.4	40	90	○
对照例 C-1	充电不能	-	-	-	○
对照例 C-2	83.0	83.0	12	29	○
对照例 C-3	75.4	21.0	14	49	○
对照例 C-4	86.0	97.5	21	60	○

表中○：表示不破裂·着火、× 针刺后立即破裂·着火

另外，低温特性用 -10℃ 下 1C 放电容量与 25℃ 下 1C 放电容量的比表示，高速率特性用 2C 与 0.5C 的放电容量比表示。示于图 6。

实施例 C-1 ~ C-10 初次充放电效率良好，100 循环后也不劣化。特别是实施例 C-1 和 C-2 的电池，在 -10℃ 下的放电特性也优良。但是对照例 C-1 的电池产生气体，不能充电。对照例 C-2 ~ C-3 的电池可以充电，循环后劣化显著。对照例 C-2 ~ C-3 的电池试验后经分解，确认似乎产生了石墨的分解。据认为由于对照例 C-2 ~ C-3 的电池电解液粘度高，电极与电解液的亲和性低，所以电极与电解液界面出现不均，未形成薄膜。据推测，由于薄膜不均而导致石墨上进行了碳酸亚丙酯与石墨的分解反应。特别是盐浓度高、粘度也高的对照例 C-3 的电池中，石墨的分解剧

烈。

#### 〔实施例 D-1〕 ESCA 分析

在对实施例 B-1 中得到的电池在循环之前（但是在 1 循环充放电后）和 500 次循环之后的负极活性物质取出洗净，用 ESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: 电子分光化学分析法）扫描其表面，测定了 S 的 2p 结合能峰。使用的仪器：岛津制作所制造“AXIS-HSX”；使用条件：X-射线源（Mg-K $\alpha$  线）、12KV-20mA · 扫描速度：300ms/步，0.1eV 步 · 通过能量：40eV。结果分别示于附图 7 和 8。另外对于其他实施例也得到几乎同样的结果。

此外，计算了下述化合物的分子轨道能量：1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物、4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物、4-乙基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物和 4-丙基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物。用预定计算软件计算，能容易算出，本实施例中用 PM3 算出了 MOPAC ver7.00 和哈密顿函数。结果示于表 4 之中。

表 4

样品	LUMO	HOMO
1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物	+0.006	-11.609
4-甲基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物	+0.058	-11.708
4-乙基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物	+0.063	-11.646
4-丙基-1,3,2-二氧杂四氢噻吩-2,2-二氧化物	+0.066	-11.518

#### 〔实施例 E-1〕

将作正极活性物质用的 LiCoO<sub>2</sub>（90 重量份），作导电助剂用的炭黑（6 重量份）和作粘结剂用的 PVdF: Kynar761A（4 重量份）混合作为正极合剂，以 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）作溶剂将其分散，制成浆液。在作集电体用 Al 箔上涂布得到的浆液干燥后，作为正极。每单位面积的正极活性物质载带量为 24mg/cm<sup>2</sup>，孔隙率为 20%。

将作负极活性物质用的人造石墨（90 重量份）与作粘结剂用的 PVdF: Kynar761A（10 重量份）在 N-甲基-2-吡咯烷酮中分散，制成浆液。将此

浆液在作负极集电体用的 Cu 箔上涂布干燥, 制成负极。每单位面积的活性物质载带量为 12 毫克/cm<sup>2</sup>, 孔隙率为 27%。

电解液以碳酸亚乙酯 (30 容量份) 和碳酸二乙酯 (70 容量份) 作混合溶剂, 以盐浓度 1.5 摩尔/cm<sup>3</sup> 的 LiPF<sub>6</sub> 作支持盐制成电解液。

使用了下述物质作为固体电解质:

基体聚合物: Kynar761A

聚烯烃膜: 旭化成制造, 聚乙烯 (PE) H6022

成膜原液: 2 重量% Kynar761A/NMP + 1 重量% L-77 (日本 Unicar 株式会社出品)

将上述聚烯烃膜浸渍在成膜原液中, 用辊挤压浸渍后的浸渍物, 除去多余成膜原液。将该片材置于水中, 使成膜原液中的聚合物在聚烯烃膜上胶凝形成多孔状物质。将这样得到的胶凝电解质片材夹在正极和负极之间, 层叠, 将层叠体装入铝层叠膜中后使之含浸电解液, 密封, 80℃ 下热压后, 制成层叠型固体电解质锂电池。

#### 〔实施例 E-2〕

除了实施例 E-1 中制备电解液时, 将 LiPF<sub>6</sub> 盐浓度定为 1.3 摩尔/dm<sup>3</sup> 之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

#### 〔实施例 E-3〕

除了实施例 E-1 中制备电解液时, 将 LiPF<sub>6</sub> 盐浓度定为 1.75 摩尔/dm<sup>3</sup> 之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

#### 〔实施例 E-4〕

除了实施例 E-1 中制备电解液时, 将 LiPF<sub>6</sub> 盐浓度定为 2.0 摩尔/dm<sup>3</sup> 之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

#### 〔实施例 E-5〕

除了实施例 E-1 中制备电解液时, 将 LiPF<sub>6</sub> 盐浓度定为 2.5 摩尔/dm<sup>3</sup> 之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

#### 〔对照例 E-1〕

除了实施例 E-1 中制备电解液时, 将 LiPF<sub>6</sub> 盐浓度定为 1.0 摩尔/dm<sup>3</sup> 之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

## 〔对照例 E-2〕

除了实施例 E-1 中将正极活性物质载带量改为 17 毫克/cm<sup>2</sup>, 负极活性物质载带量改为 8.5 毫克/cm<sup>2</sup> 之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

## 〔对照例 E-3〕

除了对照例 E-2 中制备电解液时, 将 LiPF<sub>6</sub> 盐浓度定为 1.0 摩尔/cm<sup>3</sup> 之外, 其他与对照例 E-2 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

## 〔实施例 E-6〕

除了实施例 E-1 中将正极活性物质载带量改为 28 毫克/cm<sup>2</sup>, 负极活性物质载带量改为 14 毫克/cm<sup>2</sup> 之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

## 〔对照例 E-4〕

除了实施例 E-6 中制备电解液时, 将 LiPF<sub>6</sub> 盐浓度定为 1.0 摩尔/dm<sup>3</sup> 之外, 其他与实施例 E-6 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

## 〔对照例 E-5〕

除了实施例 E-6 中将正极孔隙率改为 34% 之外, 其他与实施例 E-6 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

## 〔对照例 E-6〕

除了实施例 E-6 中将正极孔隙率改为 34%, 而且将 LiPF<sub>6</sub> 盐浓度定为 1.0 摩尔/dm<sup>3</sup> 之外, 其他与实施例 E-6 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

## 〔实施例 E-7〕

除了实施例 E-1 中将正极孔隙率改为 10% 之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

## 〔对照例 E-7〕

除了实施例 E-7 中制备电解液时, 将 LiPF<sub>6</sub> 盐浓度定为 1.0 摩尔/dm<sup>3</sup> 之外, 其他与实施例 E-7 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

## 〔实施例 E-8〕

除了实施例 E-1 中将正极孔隙率改为 15% 之外, 其他与实施例 E-1 同

样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔对照例 E-8〕

除了实施例 E-8 中制备电解液时, 将  $\text{LiPF}_6$  盐浓度定为  $1.0 \text{ 摩尔}/\text{dm}^3$  之外, 其他与实施例 E-8 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔实施例 E-9〕

除了将实施例 E-1 中支持盐改为盐浓度  $1.3 \text{ 摩尔}/\text{dm}^3$  的  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  和盐浓度  $0.2 \text{ 摩尔}/\text{dm}^3$  的  $\text{LiPF}_6$  的混合盐之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔对照例 E-9〕

除了将实施例 E-9 中支持盐改为盐浓度  $0.8 \text{ 摩尔}/\text{dm}^3$   $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  和盐浓度  $0.2 \text{ 摩尔}/\text{dm}^3$   $\text{LiPF}_6$  的混合盐之外, 其他与实施例 E-9 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔实施例 E-10〕

除了在实施例 E-1 中制备电解液时, 使用以体积比 9: 1 的碳酸亚丙酯 (PC) 和碳酸亚乙酯 (EC) 的混合溶剂作为溶剂, 以  $1.5 \text{ 摩尔}/\text{dm}^3$  比例的  $\text{LiPF}_6$  作为溶质, 溶解了 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔实施例 E-11〕

除了在实施例 E-1 中制备电解液时, 使用以体积比 9: 1 的 PC 和 EC 的混合溶剂作为溶剂, 以  $2.0 \text{ 摩尔}/\text{dm}^3$  比例的  $\text{LiPF}_6$  作为溶质, 溶解了 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔实施例 E-12〕

除了在实施例 E-1 中制备电解液时, 使用以体积比 9: 1 的 PC 和 EC 的混合溶剂作为溶剂, 以  $2.5 \text{ 摩尔}/\text{dm}^3$  比例的  $\text{LiPF}_6$  作为溶质, 溶解了 1, 3, 2-二氧杂四氢噻吩-2, 2-二氧化物 (5 重量份) 的非水电解液之外, 其他与实施例 E-1 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔对照例 E-10〕

除了在实施例 E-10 中制备电解液时, 将  $\text{LiPF}_6$  盐浓度定为 1.0 摩尔/ $\text{dm}^3$  之外, 其他与实施例 E-10 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔对照例 E-11〕

除了将对照例 E-10 中的正极孔隙率定为 34% 以外, 其他与对照例 E-10 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔对照例 E-12〕

除了将实施例 E-10 中的正极孔隙率定为 34% 以外, 其他与实施例 E-10 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔对照例 E-13〕

除了将实施例 E-11 中的正极孔隙率定为 34% 以外, 其他与实施例 E-11 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

〔对照例 E-14〕

除了将实施例 E-12 中的正极孔隙率定为 34% 以外, 其他与实施例 E-12 同样制作了层叠型固体电解质锂电池。

对上述实施例和对照例中制成的电池, 在 23℃ 下以 0.5C 定电流进行了充电终止电压 4.2V, 在预定电流值下放电终止电压至 3.0V 的充放电试验, 评价了放电速率特性。而且反复进行了在 1C 定电流下充电终止电压 4.2V, 放电终止电压 3.0V 的充放电试验, 评价了循环特性。此外, 在 23℃ 以 1C 定电流下充电至 4.2V 终止电压后, 在各种温度下使之放电至终止电压 3.0V, 以此评价了低温特性。

附图 9 示出实施例 E-1 ~ E-5 以及对照例 E-1 的各种放电速率下的放电容量。放电容量以对照例 E-1 中 0.2C 放电容量为基准 (100%), 以百分比表示。在电解液导电率显示最大值的 1M  $\text{LiPF}_6$  盐浓度下, 越接近于高速放电, 放电容量劣化趋势通常越显著, 与此相比, 发现将盐浓度设定在 1M 以上却能抑制这种劣化现象。

附图 10 表示实施例 E-3、E-5 和对照例 E-1 的放电曲线。当盐浓度为 1M 时, 高速下极化作用大而且容量劣化, 与此相比, 通过增加盐浓度能抑制极化。据认为, 这是由于提高盐浓度能抑制电极内部的浓差极化, 使高速下容量劣化作用减小的缘故。但是也查明, 盐浓度过高电解液粘

度增加对容量减小的影响增大，特别使低速下容量产生劣化作用。

附图 11 表示实施例 E-1 ~ E-5 和对照例 E-1 在各种温度下的 1C 放电容量。放电容量以各例 25℃ 下 1C 放电容量为基准 (100%)，以百分比表示。而且附图 12 表示 0℃ 和 25℃ 下实施例 E-1 和对照例 E-1 的放电曲线。关于低温也已查明，1M 盐浓度下极化增大，放电容量劣化，与之相比通过增加盐浓度能够抑制极化并减轻容量劣化现象。

附图 13 表示实施例 E-3、E-5 和对照例 E-1 中 1C 的循环特性。在 1M 盐浓度下，容量保持率达到 80% 的循环数为 200 左右，与之相比在盐浓度为 1.75M 和 2.5M 时，循环数分别被大幅度提高至 600 和 400 左右。关于这一点，据认为是由于增加盐浓度使电极内部的锂离子偏析减小，电极反应产生得更均一，导致循环特性得到提高。

附图 14 表示对照例 E-2、E-3 的放电曲线。盐浓度即使达到 1.5M，也未发现特性提高。据查，即使是低孔隙率化电极，在活性物质载带量少的场合下，除流过单位面积的电流减少以外，电极的厚度也变薄，在电极界面上的反应迅速向电极内部进行扩散。因此，在电极活性物质载带量少的场合下，增加盐浓度造成特性提高的作用小。反之，当活性物质载带量多的场合下，由于锂在电极内部扩散减慢造成的浓差极化（附图 15）作用大，增加放电速率引起的容量劣化作用大，所以可以说增加盐浓度是有效的（附图 16）。

附图 17 表示高活性物质载带量和高孔隙率下 1M 盐浓度（对照例 E-6）和 1.5M 盐浓度（对照例 E-5）的放电曲线，附图 18 是 0℃ 和 25℃ 下 1C 的放电曲线。当高活性物质载带量的场合下孔隙率也高时，增加盐浓度虽然能使速率特性有一些提高，但是无论是在高速率下还是低温下都没有见到低孔隙率时的那种极化改善现象。

附图 19 表示实施例 E-7、E-8 和对照例 E-7、E-8 中的放电速率特性。其中表明虽然孔隙率越低速率特性越差，但是通过提高盐浓度能防止其大幅度劣化。

以上结果说明，使用在高活性物质载带量下低孔隙率的高能量密度电极时产生的极化，能够用提高电解液支持盐浓度的方法抑制，可以得到



一种高能量密度而且特性良好的电池。

附图 20 表示实施例 E-9 和对照例 E-9 的放电速率特性。图中表明, 所谓  $\text{LiPF}_6$  以外盐的、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  的盐浓度增大, 在形成电解液导电率峰值浓度以上盐浓度的附加作用下, 对于高速放电时的容量劣化现象具有抑制效果。

附图 21 表示实施例 E-10 ~ 实施例 E-12、对照例 E-10 的放电速率特性。附图 22 表示对照例 E-11 ~ E-14 的放电速率特性。即使在电解液溶剂体系不同的场合下, 对于未被高密度化的电极而言, 也未发现将盐浓度提高到形成电解液导电率峰值浓度以上所产生的效果, 但是在高密度化电极的场合下, 对高速放电时的容量劣化却具有很大抑制效果。

综上所述, 在电池中使用经高密度化的低孔隙率电极的场合下, 即使在富含 PC 体系的那种本身是高沸点、低熔点的溶剂体系中, 通过将盐浓度提高到高于形成导电率峰值的浓度下, 能够抑制高速率特性和低温特性, 因而能够提供一种电池的高速率特性和低温特性优良, 安全性好, 而且处于高能量密度下的锂二次电池。

### 【发明的效果】

综上所述, 按照本发明可以提供一种具有初期充放电效率、循环特性等极为优良电池特性, 而且高温下安全性好的锂二次电池。

而且按照本发明, 可以提供一种具有制造容易操作、能与碳酸亚丙酯对应、充放电效率、低温特性和循环特性等极为优良电池特性的锂二次电池。

此外还能提供一种可以抑制碳酸亚丙酯分解、高速率特性、低温特性和循环特性均优良的电池。

另外, 即使使用活性物质载带量处于  $10 \text{ 毫克}/\text{cm}^2$  以上的电极, 也能提供一种高速率特性、低温特性和循环特性均优良的电池。

而且还能提供一种结构简单、安全性高的电池。

如上所述, 按照本发明即使在采用高能量密度化和使用低孔隙率电极的场合下, 也能提供一种电池的高速率特性和低温特性均不劣化的非水

电解质电池。

以上对一些优选实施方案进行了描述,在此教导下可以进行许多改进和变化。应理解,本发明可以以与上述具体描述的方案不同的形式实现,而不偏差权利要求的范围。

图1

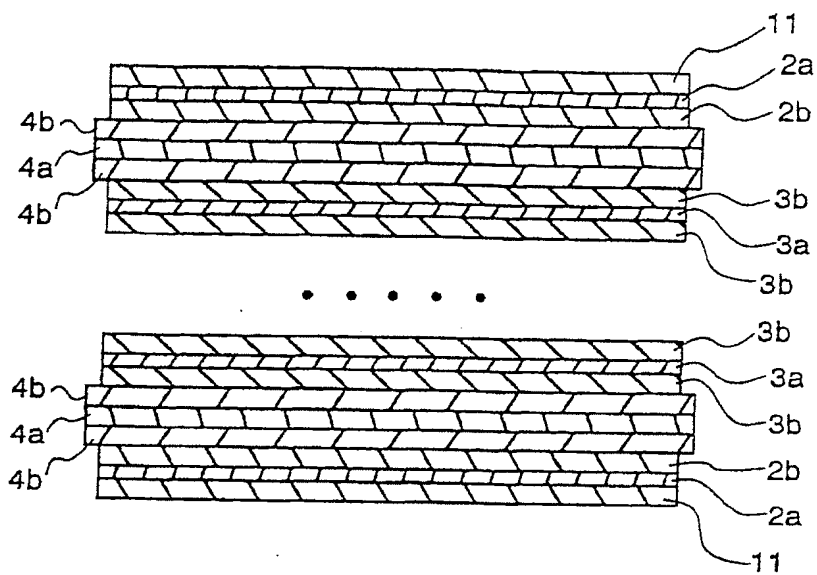


图 2

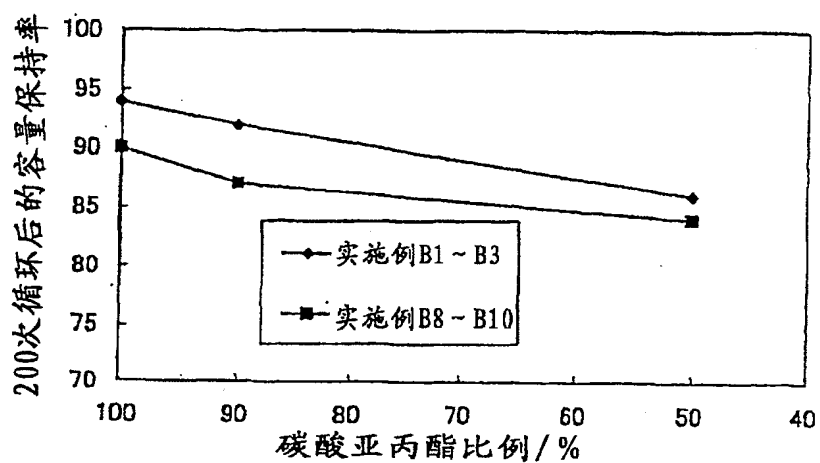


图 3

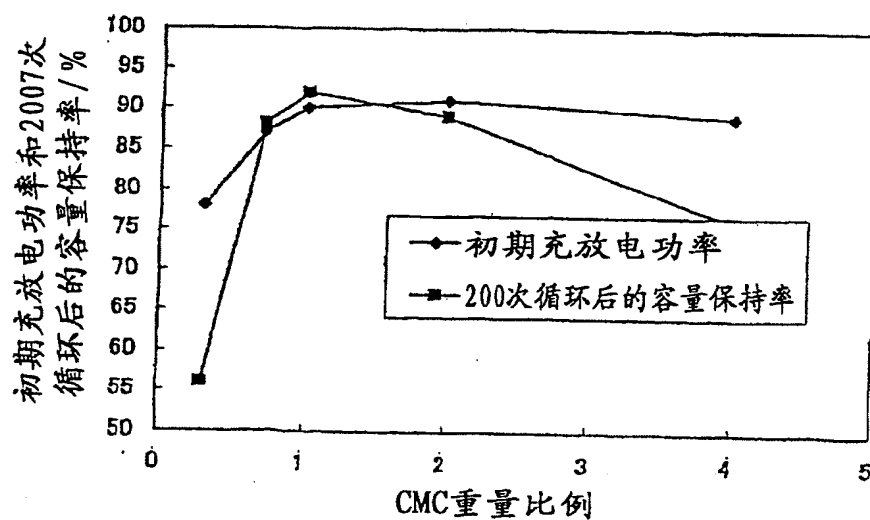


图 4

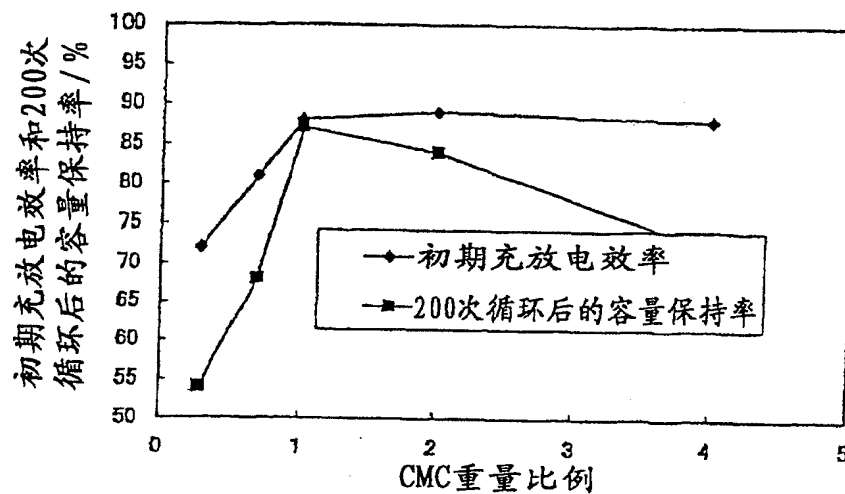


图 5

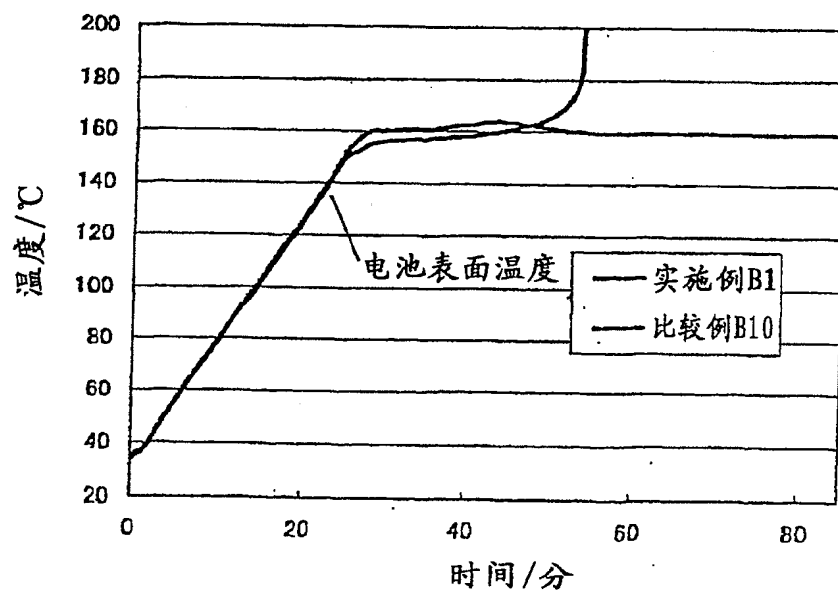


图 6

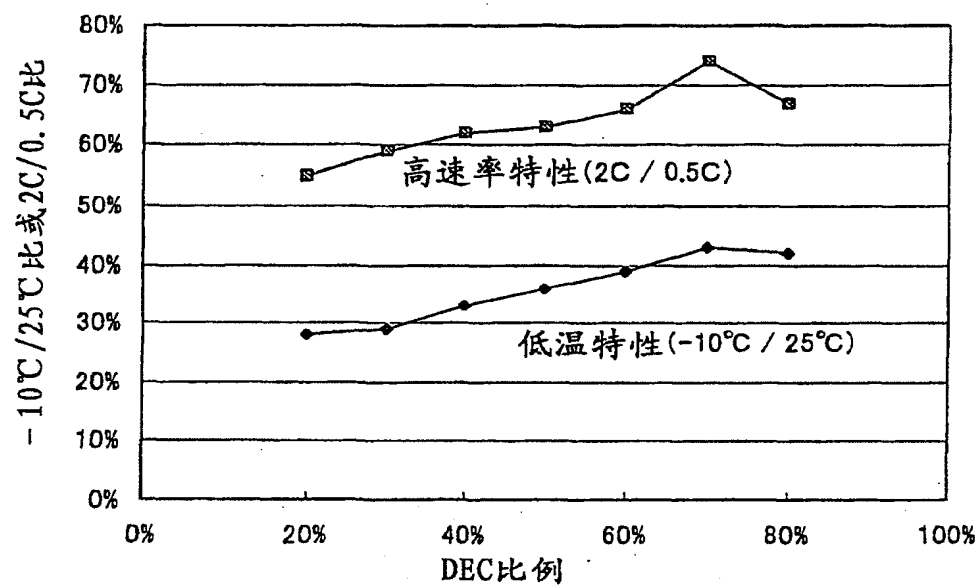


图7

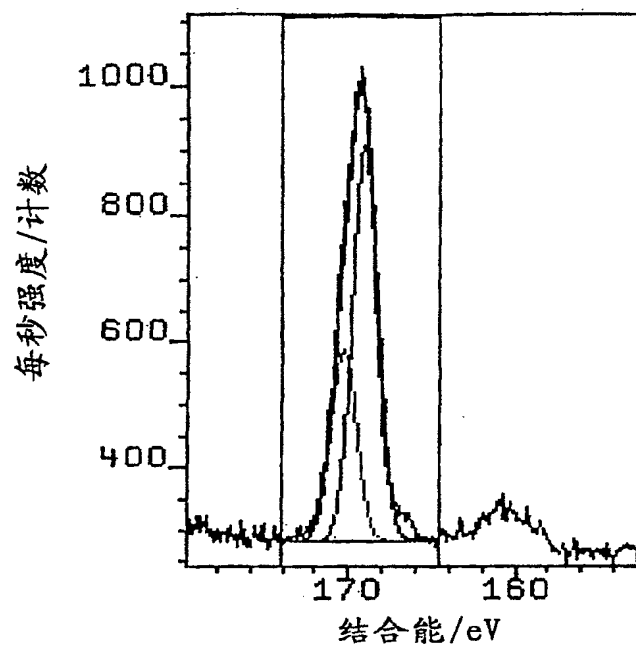


图8

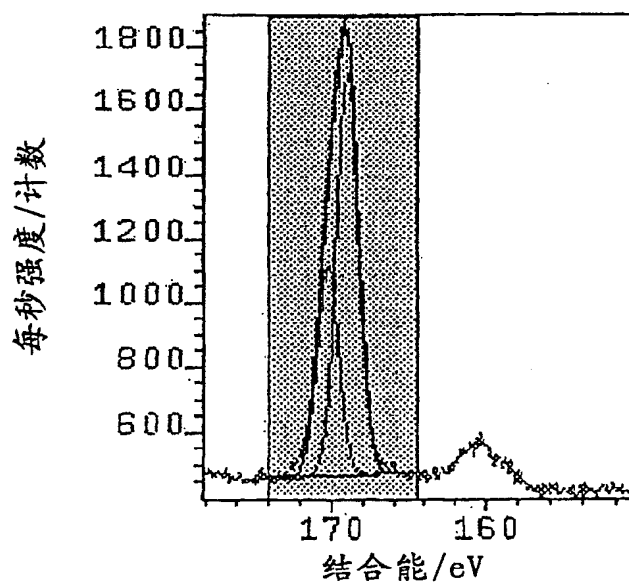


图 9

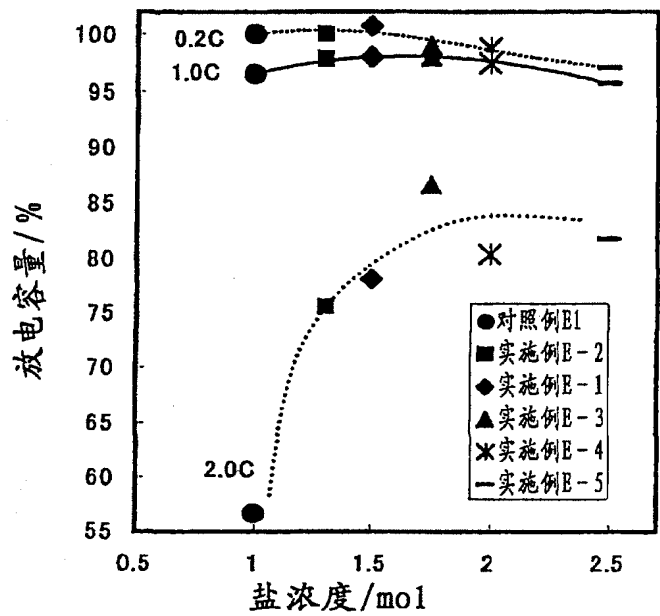




图10

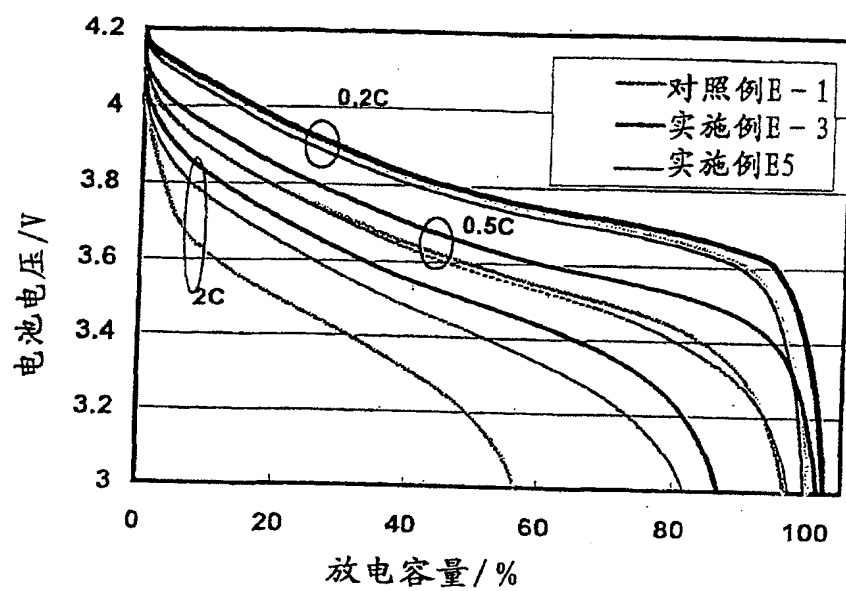


图 11

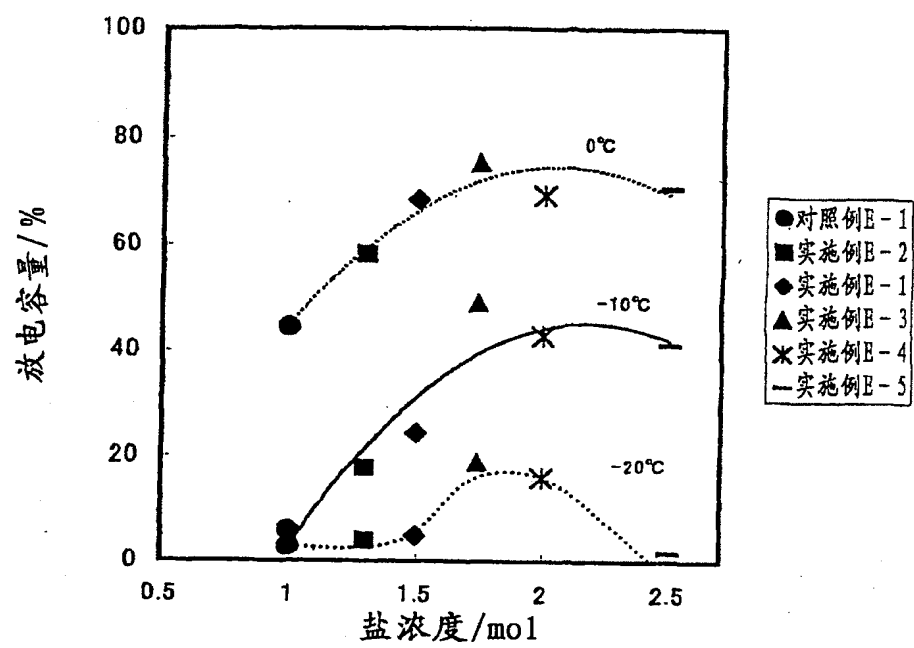


图12

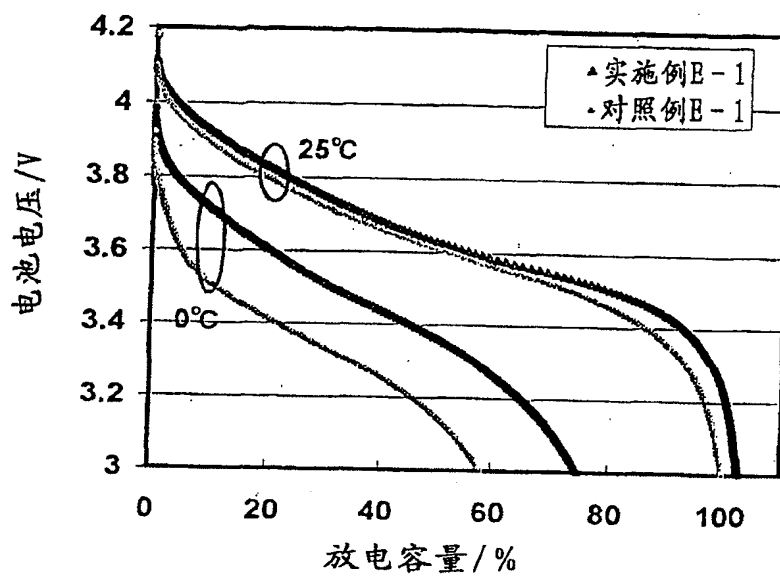


图13

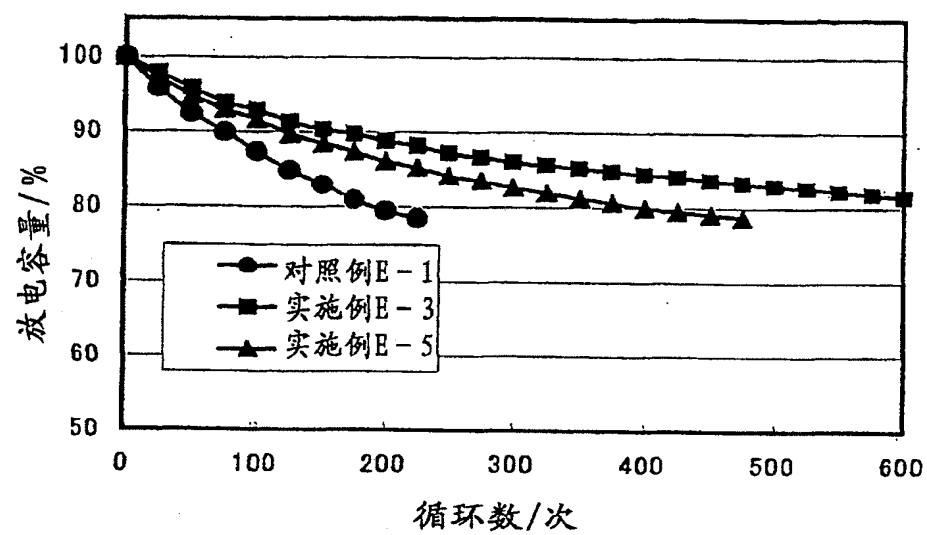


图 14

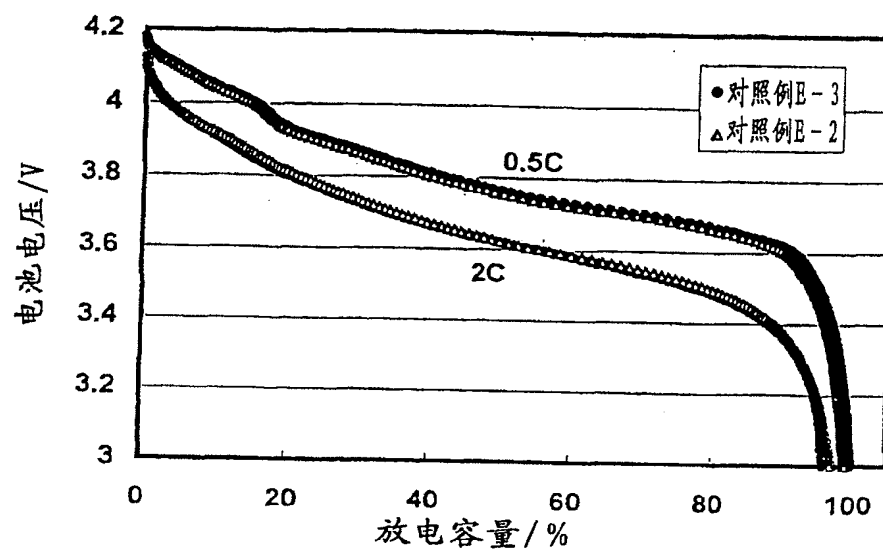


图 15

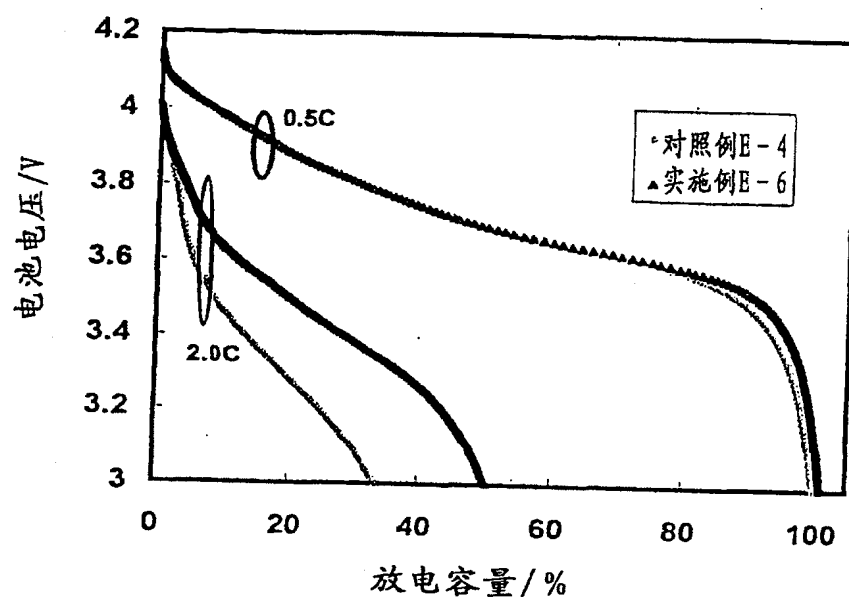


图 16

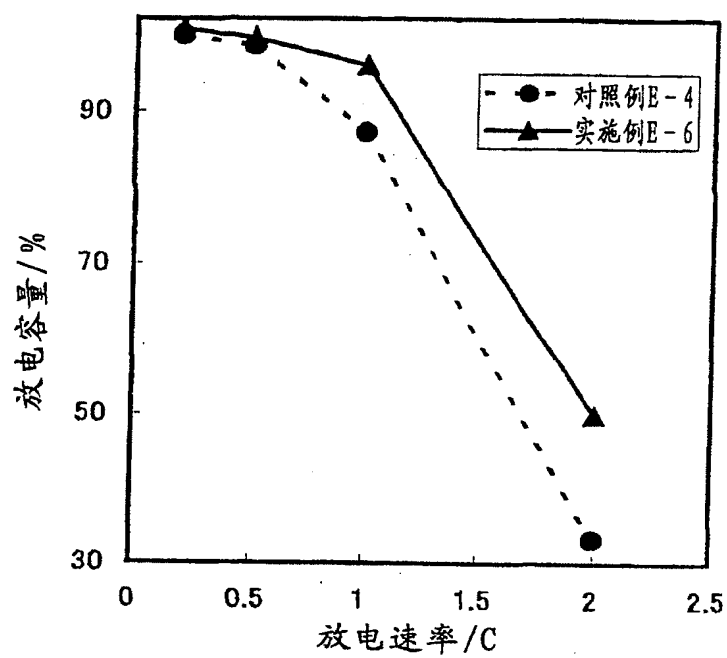


图 17

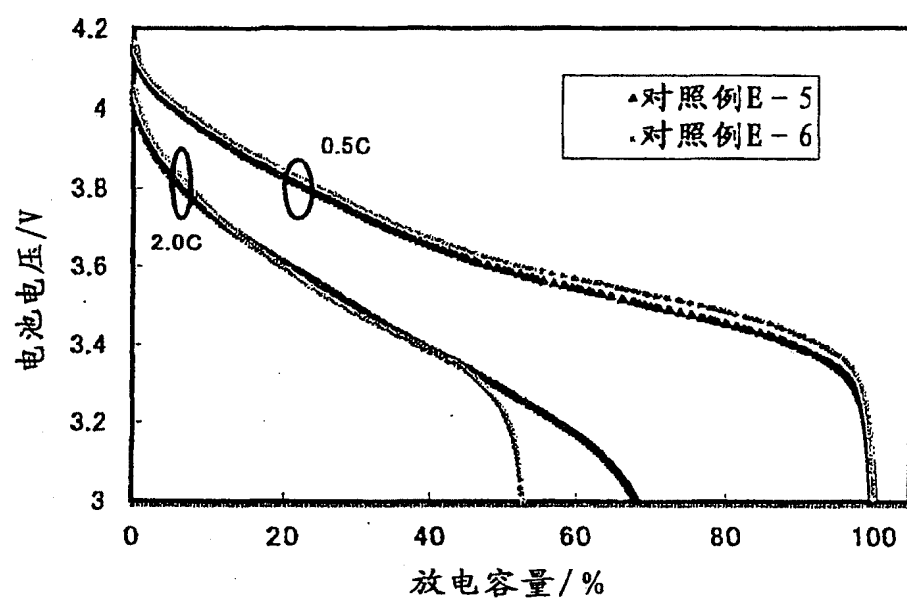




图 18

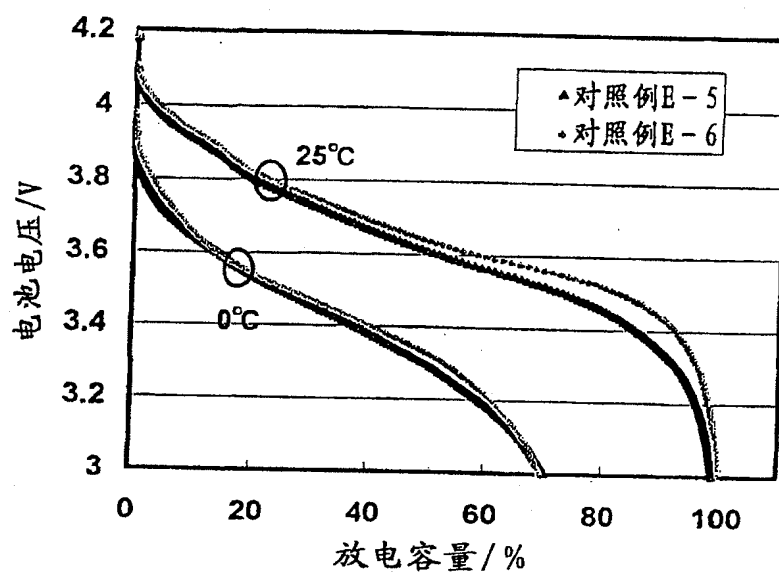


图19

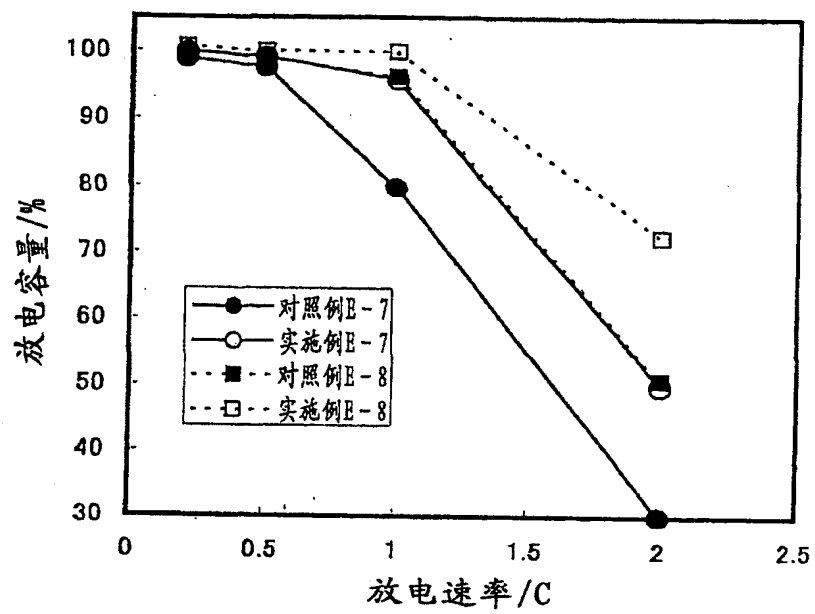


图 20

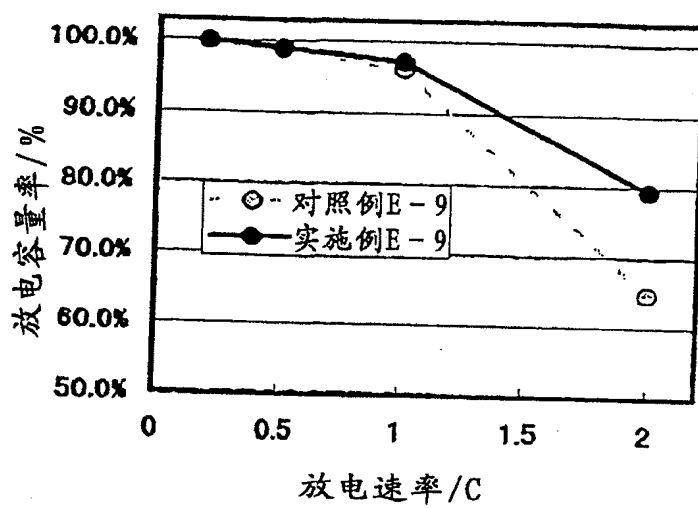


图 21

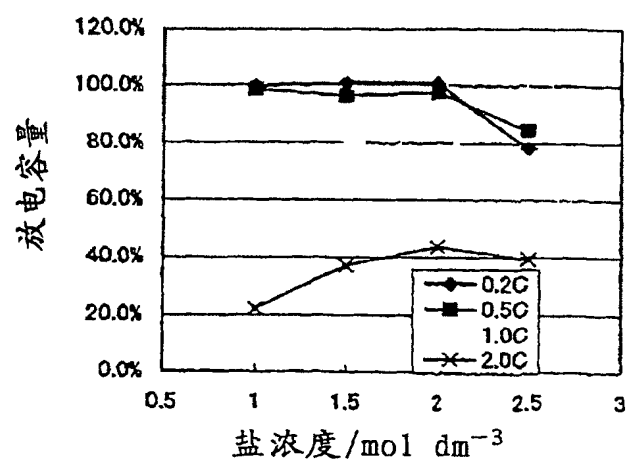


图 22

